# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF



HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

## ABTEILUNG A

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

163. BAND, 3./4. HEFT

MIT 31 FIGUREN IM TEXT




LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Februar 1933

# Inhalt



## Bücherschau



---

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

*O. Essin*, Zur Theorie der gemeinsamen Entladung verschiedener Ionenarten (Eingegangen am 20. 11. 32.)

*Egon Hiedemann*, Zur Silan-Bildung in der Wasserstoff-Entladung. (Eingegangen am 12. 1. 33.)

*A. Magnus* und *H. Giebenhain*, Die Adsorption von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd im Gebiete kleiner Gleichgewichtsdrucke. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 1. 33.)

Fortsetzung 3. Umschlagseite

# Über den Einfluss der Ultraschallwellen auf chemische Prozesse.

Von

**H. Beuthe.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 11. 32.)

Eine Anzahl chemischer Reaktionen werden daraufhin untersucht, ob und in welcher Richtung sie durch ein Ultraschallfeld beeinflusst werden. Es wird gezeigt, dass bei allen Reaktionen, die durch Ultraschallwellen hervorgerufen werden, die in der Flüssigkeit gelösten Gase eine besondere Rolle spielen. Befindet sich Sauerstoff in der Lösung, so wird durch das Ultraschallfeld primär Wasserstoffsuperoxyd gebildet, das dann alle beobachteten Reaktionen auslöst, wie die Oxydation von $KJ$, die Reduktion von $KMnO_4$, der Ederschen Lösung und verschiedener Farbstoffe.

Nach den experimentellen Untersuchungen von W. Wood, W. P-Richards und A. L. Loomis[1]) ist als sicher anzunehmen, dass chemische Reaktionen in flüssiger Phase durch Ultraschallwellen in irgend. einer Weise beeinflusst werden. In den meisten der bisher untersuchten Fälle erstreckt sich ihre Wirkungsweise auf eine mehr oder minder starke Beschleunigung solcher Reaktionen, die schon von selbst in grösseren Zeiträumen ablaufen. Es ist nun von vornherein schwer einzusehen, wie eine Beschleunigung von Reaktionen durch Ultraschallwellen zustande kommen kann, und worauf die Wirkung der Ultraschallwellen letzten Endes beruht. Im wesentlichen wirken sie sich in Flüssigkeiten als adiabatische Kontraktionen bzw. Dilatationen aus, die aber keineswegs die unmittelbare Ursache für die Beschleunigung der Reaktionen sein können, da ja chemische Reaktionen in flüssiger Phase druckunabhängig sind. Weiterhin ist die Wirkung der Ultraschallwellen auf Flüssigkeiten gleich der einer äusserst kräftigen Durchschüttelung, beruht doch hierauf die von Richards[2]) beobachtete, stark emulgierende Wirkung dieser hochfrequenten mechanischen Schwingungen. Aber nach den bisherigen Erfahrungen hat auch das kräftigste Schütteln keinen Einfluss auf den Verlauf chemischer Reaktionen, kommt also ebenfalls für eine Erklärung dieses Effekts

---

[1]) W. Wood und A. L. Loomis, Phil. Mag. **4**, 417. 1927. W. T. Richards und A. L. Loomis, J. Am. chem. Soc. **49**, 3086. 1927. [2]) W. T. Richards, J. Am. chem. Soc. **51**, 1724. 1929.

nicht in Betracht. Ob und inwieweit die durch Ultraschallwellen bewirkte Entgasung von Flüssigkeiten mit der Beschleunigung von Reaktionen zusammenhängt, ist auf der Basis der bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen nicht zu übersehen. Da andere Wirkungen der Ultraschallwellen, die auf eine Beschleunigung chemischer Reaktionen schliessen lassen könnten, unbekannt sind, bleibt eine Unsicherheit betreffs der Erklärung dieses Effekts bestehen. Ebenso ist bisher die Frage, welche Arten von chemischen Reaktionen durch ein Ultraschallfeld beeinflusst werden, noch nicht gelöst. Dann sind noch ziemlich unbekannt die Bedingungen, unter denen die zu untersuchende Flüssigkeit die Schallwellen aufnehmen muss, damit überhaupt eine Wirkung erzielt wird. Da alle diese Fragen noch weitgehend ungeklärt sind, wurde mir von Herrn Dr. W. Noddack die Anregung zuteil, dieses Problem genauer zu untersuchen. Um zunächst einen grösseren Überblick und weitere Anhaltspunkte für die Wirkungsweise der Ultraschallwellen auf chemische Vorgänge zu erhalten, wurden die Versuche von Wood, Richards und Loomis teilweise wiederholt und eine ganze Anzahl von Reaktionen daraufhin untersucht, ob und in welcher Richtung sie durch ein Ultraschallfeld beeinflusst werden.

## 1. Versuchsanordnung.

Die Erzeugung der Ultraschallwellen ist auf die verschiedenste Weise möglich, es sei hier nur an die Galton-Pfeife und den tönenden Lichtbogen erinnert, die früher fast ausschliesslich zur Erzeugung der Ultraschallwellen verwandt wurden.

Aber allen rein mechanischen und rein elektrischen Ultraschallquellen haftet der Nachteil an, dass sie entweder nach höheren Frequenzen hin (100000 Hertz) nur sehr beschränkt brauchbar sind oder nur geringe Schallenergien liefern, da die Ausbeute an Schallenergie bei den meisten dieser Apparate mit steigender Frequenz stark abnimmt. Am einfachsten und bis zu den höchsten Frequenzen brauchbar ist der piezoelektrische Schallsender, der bei einem guten Wirkungsgrad grosse Schalleistungen zu liefern vermag. Er beruht auf der Umkehrung des piezoelektrischen Effekts. Wird nämlich ein bestimmter Kristall — meistens Quarz, da er sich wegen seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften am besten dazu eignet — durch ein äusseres elektrisches Feld, dessen Kraftlinien parallel einer elektrischen Achse laufen, polarisiert, so treten in dem Kristall in ausgezeichneten Richtungen Deformationen auf. Besonders wirksam in bezug auf die

Deformationen ist ein elektrisches Wechselfeld, dessen Frequenz mit der elastischen Eigenschwingung des Kristalls übereinstimmt. In diesem Falle liefert der Kristall kräftige Ultraschallwellen. LANGEVIN hat schon 1917 diese Methode zum Bau von Unterwasserschallsendern verwandt und dabei Schalleistungen von 1 kW erhalten. Diese Methode haben WOOD und LOOMIS[1]) zu ihren grundlegenden Versuchen über die mechanischen, chemischen und biologischen Wirkungen starker Ultraschallwellen (2 kW Röhrenleistung) übernommen, und es erschien daher vorteilhaft, für die vorliegende Untersuchung die gleiche Methode zur Erzeugung der Ultraschallwellen anzuwenden. Da hierfür eine Apparatur von geringerer Schalleistung, wie sie von HARVEY und LOOMIS[2]) für biologische Untersuchungen ausgearbeitet worden ist, ausreichend erschien, wurde in Anlehnung an diese eine Apparatur aufgestellt, wobei die Leistung des Senderohres (Telefunken RS 213) 240 Watt betrug. Das Schaltungsschema der elektrischen Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Schallwellen erzeugende Quarzkristall war eine runde Scheibe von 3·97 cm Durchmesser und 0·65 cm Dicke; sie war aus einem Kristall in der Weise herausgeschnitten, dass eine elektrische Achse des Kristalls auf ihrer Oberfläche senkrecht stand. Gemäss der Näherungsformel von PIERCE[3]) $f \cdot x = 2{\cdot}5 \cdot 10^5$, wobei $f$ die Eigenfrequenz des Kristalls und $x$ die Dicke der Scheibe bedeutet, war die Grundschwingung des Quarzkristalls $\nu = 3{\cdot}8 \cdot 10^5$ sec.

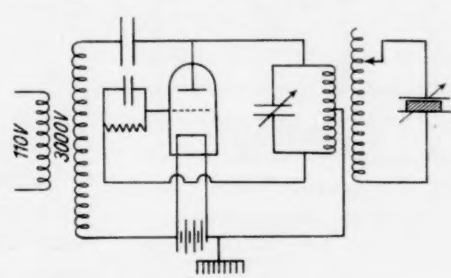


Fig. 1. Schaltungsschema des piezoelektrischen Schallsenders.

Die Anordnung des Reaktionsgefässes $R$ und des Quarzkristalls $Q$ wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Die beiden Kondensatorplatten $E_1$ und $E_2$, zwischen denen sich der Kristall befand, waren in einer mit Transformatorenöl gefüllten Glasschale untergebracht. Die obere der beiden Platten war als Ringscheibe ausgebildet, mit einer Öffnung von 2·4 cm Durchmesser, durch die dann die Schallwellen austraten. Das Reaktionsgefäss, das aus Quarzglas bestand und mit einem ebenen

[1]) W. WOOD und A. L. LOOMIS, Phil. Mag. **4**, 417. 1927. [2]) E. N. HARVEY und A. L. LOOMIS, Nature **121**, 622. 1928. [3]) E. W. PIERCE, Pr. Am. Acad. **60**, 269. 1925.

Boden versehen war, wurde mittels eines Holzstativs über dieser Öffnung eingespannt. Das Stativ war zur Feineinstellung der Höhe mit Stellschrauben versehen, so dass der Abstand vom Boden des Reaktionsgefässes bis zur Kristalloberfläche innerhalb einer Schallwellenlänge (etwa 3 mm in Öl) genau variiert werden konnte. Dies war insofern wichtig, als der Abstand Kristall—Boden des Gefässes für die Aufnahme der Schallenergie im Reaktionsgefäss von grosser Bedeutung ist; nimmt doch nach den im Verlauf dieser Arbeit gemachten Erfahrungen das Reaktionsgefäss dann die meiste Energie auf, wenn sich zwischen Kristall und dem Boden des Gefässes stehende Wellen ausbilden, d. h. wenn dieser Abstand ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt. Deshalb war das Reaktionsgefäss mit einem ebenen Boden versehen, da sich auf diese Weise die Bedingungen für eine gleichmässige und reproduzierbare Aufnahme der Schallenergie besser einhalten liessen.

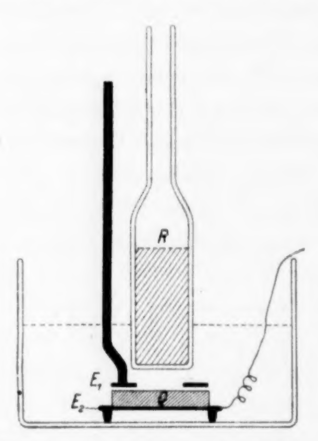


Fig. 2. Anordnung des Quarzkristalls und Reaktionsgefässes. Wiedergabe in $^1/_3$ der nat. Grösse.

## 2. Einleitende Versuche.

1. Stehende Wellen. Wie eben angedeutet wurde, war die von dem Reaktionsgefäss absorbierte Schallenergie am grössten, wenn sich zwischen Kristall und Boden des Gefässes stehende Wellen ausbildeten. Diese waren an zwei äusserlichen Merkmalen leicht zu erkennen. Es bildete sich nämlich über der Flüssigkeit im Reaktionsgefäss eine Nebelwolke von ganz bestimmter, der Energie entsprechender Schichtdicke aus, allerdings ist diese von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschieden. Gleichzeitig mit der grössten Schichtdicke erreicht das Aufspritzen der Flüssigkeit in dem Reaktionsgefäss eine maximale Höhe (etwa 3 cm). Das andere charakteristische Merkmal waren dunkle und helle Streifen, die den Raum zwischen Kristall und Gefäss gleichmässig ausfüllten. Aus der Anzahl dieser Streifen und dem Abstand Kristall—Gefäss liess sich mit ziemlich grosser Genauigkeit die Schallwellenlänge in der betreffenden Flüssigkeit bestimmen. Bisher ist es aber noch nicht geklärt, was die verschiedene Lichtabsorption der

Wellenknoten und Wellenbäuche, um die es sich hier offenbar handelt, bewirkt. R. W. BOYLE[1]), der scheinbar denselben Effekt beobachtet hat, nimmt an, dass sich in den Wellenknoten viele unsichtbare, kleine Gasbläschen ansammeln, und dass dadurch das Lichtabsorptionsvermögen der Flüssigkeit geändert wird. Auf Grund der vorliegenden Versuche trifft diese Annahme nicht zu. Es wurde nämlich beobachtet, dass es beispielsweise nicht möglich war, die Lötstelle eines Thermoelements, dessen Drähte parallel zur Kristalloberfläche angeordnet waren, in den dunklen Streifen zu halten. Die Lötstelle übersprang beim Auf- und Abschieben des Thermoelements mit sehr grosser Geschwindigkeit die dunklen Schichten und blieb nur in den hellen in Ruhe. Damit ist sicher bewiesen, dass die Schichten normaler Lichtabsorption diejenigen sind, in denen sich die Flüssigkeit in Ruhe befindet, d. h., dass in diesen Schichten Wellenknoten sind. Die Schichten veränderter Lichtabsorption liegen also in den Wellenbäuchen und nicht, wie BOYLE annimmt, in den Knoten. Auf Grund dieser Beobachtung liesse sich dieser Effekt vielleicht so deuten, dass man annimmt, in den Wellenbäuchen, also den Stellen stärkster Bewegung, ändert die Flüssigkeit ihren Brechungsexponenten sehr stark, ein Zustand, der ebenfalls eine veränderte Lichtabsorption vortäuschen kann. Aber eine genauere Untersuchung dieses Effekts soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben[2]). Es sei nur noch erwähnt, dass dieser Effekt nicht nur in Öl, sondern auch in anderen Flüssigkeiten auftrat; ausser in verschiedenen Ölsorten wurde er vom Verfasser auch in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol beobachtet.

2. Resonanzeinstellung. Zu Beginn dieser Arbeit wurde vermutet, dass es schwierig sein würde, die elektrischen Bedingungen der Sendeeinrichtung so konstant zu halten, dass das elektrische Resonanzmaximum mit der Eigenfrequenz des Kristalls zusammenfällt. Diese Schwierigkeit konnte in einfacher Weise umgangen werden, indem das elektrische Resonanzmaximum ziemlich breit gewählt wurde. Damit war zwar ein nennenswerter Energieverlust verbunden, aber die Versuchsanordnung arbeitete gleichmässiger. Selbst eine kleine Drehung am Abstimmkondensator wirkte sich auf die Höhe der unter der Ein-

[1]) R. W. BOYLE, Nature **120**, 376. 1927.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde eine Arbeit von P. DEBYE (Ber. Sächs. Ges. **84**, 125. 1932) veröffentlicht, die diesen Effekt praktisch ausnutzt. In einer anderen Arbeit von DEBYE (Physikal. Z. **22**, 1932) wird dieser Effekt theoretisch behandelt.

wirkung des Schallfeldes emporgeschleuderten Öltropfen nur wenig aus. Unerwartete Schwierigkeiten dagegen bereitete die Lage des Quarzkristalls. Verschob sich nämlich durch das heftige Vibrieren der Kristall zwischen den beiden Kondensatorplatten, so änderte sich die piezoelektrische Erregung und damit die Schallintensität erheblich. Dies wurde vermieden, indem der Kristall durch einen Glasring, der um die untere Kondensatorplatte gelegt war, festgehalten wurde.

3. Energiemessung. Es kam bei der vorliegenden Untersuchung nicht darauf an, die Gesamtmenge der erzeugten Schallenergie zu bestimmen, sondern hauptsächlich auf den Energiebetrag, der von dem Inhalt des Reaktionsgefässes absorbiert wurde. Dieser war deswegen von Interesse, da er vielleicht Anhaltspunkte für den Energieumsatz von Schallenergie in chemische Energie zu liefern vermochte. Die einzige Methode, die als einigermassen brauchbar gefunden wurde, die absorbierte Schalleistung zu messen, war die calorimetrische, d. h. es wurde aus der Erwärmung sowohl des Ölbades mit Inhalt als auch des Reaktionsgefässes die von diesen beiden absorbierte Schallenergie bestimmt. Bei maximaler Belastung und bester Energieaufnahme im Reaktionsgefäss — also stehende Wellen zwischen Kristall und Boden des Gefässes — erwärmte sich das Ölbad mit samt seinem Inhalt in 5 Minuten von 24·4° auf 39·5° C im Mittel (Tabelle 1). Gleichzeitig wurde die Temperatur des Reaktionsgefässes, das der Einfachheit halber für diese Messungen ebenfalls mit Öl gefüllt war, von 21·6° auf 42·6° C im Mittel erhöht (Tabelle 1). Dabei ist vorausgesetzt, dass Öl die Schallwellen etwa ebenso absorbiert wie Wasser. Zur Bestimmung der absoluten Energiemenge wurde mit Hilfe zweier Heizwiderstände, von denen der eine im Ölbad, der andere im Reaktionsgefäss untergebracht war, in der gleichen Zeit die gleiche Temperaturerhöhung der beiden Gefässe bewirkt. Der Wattverbrauch dieser beiden Heizspiralen ergab dann direkt die von den beiden Gefässen absor-

Tabelle 1.

| Anfangstemperatur im Ölbad in °C | Endtemperatur im Ölbad in °C | Anfangstemperatur im Reaktionsgefäss in °C | Endtemperatur im Reaktionsgefäss in °C |
|---|---|---|---|
| 24 | 38 | 22 | 41·5 |
| 23·8 | 41·7 | 20·5 | 43 |
| 25 | 38 | 22 | 42 |
| 25 | 40 | 22 | 44 |
| 24·5 | 39·4 | 21·6 | 42·6 |

bierte Schallenergie; sie betrug für das Ölbad mit Inhalt 33 Watt/sec, und für das Reaktionsgefäss 2·9 Watt/sec.

Eine Schwierigkeit bei dieser Messung, die aber bei einer eingehenderen Untersuchung noch zu beseitigen wäre, war die rein subjektive Einstellung auf grösste Absorption im Reaktionsgefäss, wodurch Fehler von etwa $\pm 20\%$ auftreten konnten. Im Vergleich hierzu waren die anderen Fehlerquellen, wie die dielektrischen Verluste in Öl und die Zusatzwärmekapazitäten der beiden Heizspiralen zu vernachlässigen, und wurden deshalb auch nicht berücksichtigt.

Die von dem Reaktionsgefäss absorbierte Schalleistung von 3 Watt/sec oder 0·7 cal/sec erscheint gering, ist aber recht beträchtlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass erst ungefähr 300000 Menschen beim normalen Sprechen dieselbe Schalleistung hervorbringen. Dabei ist diese Energie auf den verhältnismässig kleinen Raum von etwa 25 cm³ verteilt.

### 3. Chemische Reaktionen.

Wie schon aus der Arbeit von Richards und Loomis bekannt ist, wird das Reaktionsgefäss teils durch die Absorption der Ultraschallschwingungen, teils durch den Wärmeübergang vom Ölbad zum Gefäss, in beträchtlichem Umfang erwärmt. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängt, war es erforderlich, diesen Temperatureinfluss auszuschalten, indem ein zweites Gefäss denselben Temperaturbedingungen, aber ohne Schallfeld, ausgesetzt wurde. Nur so war ein Vergleich der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten mit und ohne Schallfeld möglich. Dieses Verfahren wurde bei allen folgenden Versuchen durchgeführt. Ebenso wurde bei allen Versuchen darauf geachtet, dass die zur Wirkung kommende Schallenergie nach Möglichkeit stets dieselbe war.

1. Die Anzahl der bisher untersuchten chemischen Reaktionen ist gering. Richards und Loomis haben eine Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit nur bei der Hydrolyse von Dimethylsulfat, bei der Landolt-Reaktion und bei der Oxydation von Kaliumjodid festgestellt. Die letzte dieser Reaktionen, die Abscheidung von $J$ aus einer wässerigen $KJ$-Lösung wurde wiederholt und eine Jodausscheidung beobachtet, was sich an der Gelbfärbung der Lösung leicht erkennen liess. In der 20 cm³ $KJ$-Lösung, die das Reaktionsgefäss enthielt, wurden in 10 Minuten durch die Ultraschallwellen zwischen 0·4 und 0·5 mg $J$ frei gemacht (titrimetrisch bestimmt).

Am Schluss der Einwirkung der Ultraschallwellen betrug die Temperatur der Jodlösung im Reaktionsgefäss 55° C. Wurde nun dasselbe Gefäss mit der gleichen Jodlösung ebenfalls 10 Minuten lang auf dieser Temperatur, aber im schallfreien Raum gehalten, so konnte in dieser Lösung keine Spur Jod nachgewiesen werden. Die Abscheidung von Jod aus der *KJ*-Lösung kann also nur durch die Einwirkung des Schallfeldes hervorgerufen worden sein.

2. Die oxydierende Wirkung der Ultraschallwellen gab die Veranlassung, weitere derartige Reaktionen zu untersuchen. Es wurde eine schwach rot gefärbte Kaliumpermanganatlösung (etwa $^1/_{1000}$ norm.) dem Ultraschallfeld ausgesetzt und in etwa 10 Minuten eine deutliche Verfärbung der Lösung nach braun hin festgestellt. Es bildete sich kolloidales Mangandioxydhydrat. Die in dieser Zeit durch die Ultraschallwellen zerstörte Menge $KMnO_4$ schwankte zwischen 0·1 und 0·13 mg. Die beim Parallelversuch reduzierte Menge $KMnO_4$ wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

3. Die gleiche reduzierende Wirkung trat auf, wenn die sogenannte Edersche Lösung dem Schallfeld unterworfen wurde. Die gesättigte Lösung von $HgCl_2$ mit einem Zusatz von Ammonoxalat wurde schon in 1 Minute durch das Ausfüllen von $HgCl$ deutlich getrübt. $HgCl_2$-Lösung ohne Ammonoxalat wurde nicht beeinflusst.

4. Auch die Oxydation einiger sehr verdünnter wässeriger Farbstofflösungen konnte nachgewiesen werden. Während Kristallviolett, Malachitgrün, Erythrosin, Phenosophranin und andere im Schallfeld unverändert blieben, verfärbten sich verdünnte Lösungen von Phenolphthalein, Wasserblau, Siriusblau und Wasserglasblau in wenigen Minuten, teils wurden sie farblos, teils schlugen sie in eine andere Farbe um.

5. Nach diesen Versuchen lag die Frage nahe, ob die Schallwellen auf das Wasser oder die darin gelösten Salze einwirkten. Um dies zu entscheiden, wurde destilliertes Wasser dem Schallfeld ausgesetzt. Nach einer Einwirkung des Schallfeldes von 10 Minuten konnte in dem Wasser mittels Titanschwefelsäure deutlich Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden.

Die in dieser Zeit gebildete Menge $H_2O_2$ entsprach einer Menge Kaliumpermanganat zwischen 0·07 und 0·13 mg. Dieser Befund berechtigt zu der Annahme, dass alle hier studierten Reaktionen Folgeerscheinungen der primären Wasserstoffsuperoxydbildung sind, denn alle unter 1 bis 4 genannten Reaktionen können

mittels verdünnter $H_2O_2$-Lösung ebenso wie durch Ultraschallwellen hervorgerufen werden, und zwar stets durch die gleiche Menge $H_2O_2$.

6. Es taucht nun die Frage auf, woher nimmt das Wasser den zur $H_2O_2$-Bildung nötigen Sauerstoff? Da gibt es zwei Möglichkeiten, einmal könnte das Wasser den Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, das andere Mal könnte es der im Wasser gelöste Luftsauerstoff sein. Diese Frage wurde entschieden, indem luftfrei gemachtes Wasser mit Wasserstoff gesättigt und dem Schallfeld ausgesetzt wurde. In diesem Falle liess sich keine Spur einer $H_2O_2$-Bildung beobachten. Wurde dagegen mit Sauerstoff gesättigtes Wasser den Schallwellen unterworfen, so wurde eine grössere Menge $H_2O_2$ gebildet, als im mit Luft gesättigten Wasser, was an der intensiveren Gelbfärbung mit Titanschwefelsäure leicht zu erkennen war. Je nach der Temperatur, bei der das Wasser mit Sauerstoff gesättigt wurde, war bis zur dreifachen Menge Wasserstoffsuperoxyd gebildet worden.

Damit ist eindeutig festgelegt, dass nur der im Wasser gelöste Sauerstoff für die $H_2O_2$-Bildung in Betracht kommt.

In Übereinstimmung hiermit ist die Tatsache, dass bei allen Versuchen durch die Ultraschallwellen nie mehr chemische Substanz umgesetzt wurde, als der im Wasser primär gelösten Sauerstoffmenge entsprach. Die zur $H_2O_2$-Bildung in 10 Minuten verbrauchte Sauerstoffmenge betrug 0·06 mg, etwa 18% der bei 20° C gelösten Gesamtmenge.

7. An diesen Versuch knüpft sich nun eine weitere interessante Frage an, nämlich die, woher stammt das verhältnismässig grosse Energiequantum, das nötig ist, die im Wasser gelösten $O_2$-Moleküle zu dissoziieren, die dann mit dem Wasser zusammen das Wasserstoffsuperoxyd bilden. Da es nicht vorstellbar ist, wie Ultraschallwellen dies bewirken können, lag der Verdacht nahe, dass das elektrische Wechselfeld dabei irgendeine Rolle spielte. Wie weit dies möglich sein konnte, wurde auf folgende Weise geklärt. Das Reaktionsgefäss wurde mittels Kathodenzerstäubung bis zur oberen Verengung platiniert und anschliessend ziemlich stark elektrolytisch verkupfert, so dass das äussere elektrische Feld keinen merklichen Einfluss mehr ausüben konnte.

Einzelne Versuche wurden nun in der üblichen Weise mit diesem Gefäss durchgeführt, und es zeigte sich, dass die Reaktionen trotz der Abschirmung der elektrischen Felder ebenso verliefen, wie vorher in den einfachen Quarzgefässen. Dabei war es gleichgültig, ob der leitende

Überzug auf dem Quarzgefäss geerdet war oder nicht. Es steht somit fest, dass das äussere elektrische Wechselfeld in keiner Weise an der Reaktion beteiligt ist.

### 4. Versuch einer Deutung.

Wie kommt aber nun die Ionisierung oder Dissoziation der in Wasser gelösten Moleküle und damit die $H_2O_2$-Bildung zustande? Wie schon erwähnt, können die Schallwellen keineswegs als die unmittelbare Ursache dieser $H_2O_2$-Bildung angesehen werden, es muss sich vielmehr um eine sekundäre Wirkung der Ultraschallwellen handeln. Man könnte daran denken, dass durch die heftigen mechanischen Bewegungen sich in dem Reaktionsgefäss ähnliche Vorgänge abspielen wie bei der Erzeugung von Reibungselektrizität. Der Vorgang könnte sich folgendermassen abspielen:

Wird irgendeine Flüssigkeit einem starken Ultraschallfeld ausgesetzt, so fällt sofort auf und ist auch schon verschiedentlich beobachtet worden, dass sich in der Flüssigkeit zugleich mit dem Einschalten der Ultraschallwellen kleine Gasblasen in der Grössenordnung von 1 mm bilden, die unter sehr heftiger Hin- und Herbewegung langsam aus der Flüssigkeit aufsteigen. An der ziemlich grossen Grenzfläche Flüssigkeit—Gasblasen könnten nun Vorgänge stattfinden, die zur Dissoziation einzelner $O_2$-Moleküle führen, ähnlich wie bei der Reibungselektrizität auf mechanischem Wege Ionisation erzeugt wird. Vor ihrem Entweichen würden dann diese entstandenen $O$-Atome von dem Wasser zur $H_2O_2$-Bildung absorbiert. Die Frage, weshalb gerade der Sauerstoff in den Luftblasen dissoziiert wird, während der ebenfalls in den Luftblasen enthaltene Stickstoff[1]) offenbar unverändert bleibt, soll ebenso wie das Verhalten anderer gelöster Gase in einer späteren Arbeit untersucht werden.

### 5. Betrachtung über den Energieumsatz.

Legt man obige Vorstellung über die $H_2O_2$-Bildung einer Betrachtung über den Energieumsatz, in diesem Falle über die Umsetzung der Schallenergie in die Dissoziationsarbeit der $O_2$-Moleküle zugrunde, so ist eine quantitative Bestimmung des Energieumsatzes vorläufig nicht möglich, da verschiedene Faktoren zu seiner Berechnung noch

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde beobachtet, dass gelöster Stickstoff unter der Einwirkung von Ultraschallwellen ebenfalls reagiert; es konnten in mit Luft gesättigtem Wasser nach langer Einwirkung geringe Spuren von salpetriger Säure und Ammoniak nachgewiesen werden.

unbekannt sind. Es ist erstens nicht möglich, denjenigen Energiebetrag zu messen, der allein von dem Wasser ohne den darin gelösten Luftsauerstoff absorbiert wird. Zweitens ist die Absorption der Ultraschallwellen in den Gasblasen nicht zu berechnen, da man nicht weiss, inwieweit man sich diese Gasblasen als HELMHOLTZsche Resonatoren vorzustellen hat. Unter dieser Voraussetzung könnte die Absorption in den Gasblasen nämlich sehr viel grösser sein, als der normalen Absorption von Ultraschallwellen in der Luft entsprechen würde. Der einzige Wert, der gemessen wurde, ist derjenige Energiebetrag, der sich in dem Reaktionsgefäss in Wärme umsetzt, und es ist nur ganz roh zu schätzen, dass der im ganzen absorbierte Energiebetrag nicht sehr viel grösser sein kann, da unabhängig davon, ob Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird oder nicht, der in Wärme umgesetzte Energiebetrag innerhalb der Messgenauigkeit derselbe bleibt. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da ja theoretisch für die $H_2O_2$-Bildung nur etwa der 10000. Teil der in Wärme umgesetzten Energie verbraucht wird. Errechnet ist die Zahl nach der Reaktionsgleichung

$$2H_2O + O_2 = 2H_2O_2 - 46000 \text{ cal.}$$

Es ergibt sich daraus für die in 10 Minuten maximal gebildete Menge $H_2O_2$ von 0·07 mg ein Energieaufwand von $0{\cdot}46 \cdot 10^{-4}$ kcal, während der in derselben Zeit in Wärme umgesetzte Betrag etwa 0·45 kcal beträgt. Der tatsächliche Energieumsatz ist sicher weit besser, aber wie aus obigem ersichtlich, vorläufig nicht zu bestimmen.

---

Zum Schluss möchte ich nicht verfehlen, Herrn Dr. W. NODDACK für die Anregung zu dieser Arbeit und für manche wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

# Über den Einfluss der Temperatur auf die Fluorescenzauslöschung der Farbstofflösungen durch Elektrolyte.

Von

**A. W. Banow.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 32.)

In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluss der Temperatur auf die Fluorescenzauslöschung der Farbstofflösungen durch Elektrolyte erforscht und die Untersuchungsergebnisse mit den Folgerungen der Theorie der Fluorescenzauslöschung durch Stösse zweiter Art zwischen den angeregten Molekülen des Farbstoffs und den Ionen des Elektrolyts und der Hypothese über Aktivitätserhöhung des Farbstoffs in Anwesenheit des Elektrolyts als Ursache der Fluorescenzauslöschung verglichen worden. Ausserdem ist der Versuch gemacht worden, den Einflussgrad der einzelnen Ionen auf die Fluorescenzausbeute der Farbstofflösungen mit der Höhe der Hydratation dieser Ionen zu vergleichen.

1. In den meisten Arbeiten, die der Auslöschung der Fluorescenz der Farbstofflösungen durch Elektrolyte gewidmet sind, sind die Stösse zweiter Art zwischen den angeregten Molekülen des Farbstoffs und den Ionen des Elektrolyts als Grundursache der Auslöschung betrachtet[1]). In meiner vorhergehenden Arbeit war aber die Vermutung ausgesprochen worden, dass auf die Fluorescenzintensität auch die Erhöhung der „wahren" effektiven Farbstoffkonzentration in Anwesenheit von Elektrolyten wirkt[2]). Diese Erhöhung der effektiven Konzentration des Farbstoffs führt nämlich zur Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz[3]). Der von mir gefundene Unterschied im Einfluss-

[1]) F. Perrin, C. r. **184**, 1121. 1927. W. West, R. H. Müller und E. Jette, Pr. Roy. Soc. (A) **121**, 294. 1928. S. J. Wawilow, Z. Physik **53**, 665. 1929. J. M. Frank und S. J. Wawilow, Z. Physik **69**, 100. 1931. K. Weber, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 18. 1931. [2]) A. W. Banow, Z. Physik **64**, 121. 1930. [3]) Wie in der zitierten Arbeit, so auch hier berühre ich nicht die Frage nach dem Mechanismus der Konzentrationsauslöschung. Wie bekannt, sind nach Ansicht von F. Perrin (C. r. **178**, 1978. 1924) und S. J. Wawilow (Z. Physik **31**, 750. 1925) die Stösse zweiter Art zwischen den angeregten und unangeregten Molekülen des Farbstoffs die Grundursache der Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz. Andererseits sieht W. L. Lewschin (Z. Physik **43**, 230. 1927) die Grundursache der Auslöschung in Polymerisation der Moleküle des fluorescierenden Stoffes. Einige Beobachtungen, die von mir erhalten worden waren, bestätigen auch diese letzte Ansicht (Z. Physik **58**, 811. 1929). Da im weiteren in diesem Artikel keine Erwähnungen über die

grad der Elektrolyten auf Fluorescenzintensität bei grossen und geringen Farbstoffkonzentrationen stellte den Grundbeweis für die Richtigkeit der von mir hervorgehobenen Vermutung dar und zeigte, dass in einigen Fällen die Erhöhung der effektiven Farbstoffkonzentration in Anwesenheit der Elektrolyten die Grund- oder einzige Ursache der Fluorescenzauslöschung ist[1]). Es war auch von mir gezeigt, dass die Absorptionsspektren von Farbstoffen im Vorhandensein von Elektrolyten, trotz der Behauptungen einiger Verfasser, nicht unverändert bleiben; dabei ist der Charakter der Absorptionsänderungen bei Elektrolytanwesenheit der Änderungen der Absorptionsspektren von Farbstoffen bei Zunahme der Farbstoffkonzentration ähnlich[2]).

Die Vermutung über den Elektrolyteinfluss auf die Fluorescenzintensität durch die Erhöhung der effektiven Farbstoffkonzentration (der Farbstoffaktivität) veranlasst in entsprechenden Fällen einen Parallelismus zwischen der Hydratationsgrösse einzelner Ionen und ihrem Wirkungsgrad auf Fluorescenzintensität zu erwarten. K. Weber[3]) fand, indem er die Wirkung einer Reihe von Elektrolyten auf die Fluorescenz von Chininsulfat und *Na*-Naphthionat untersucht hat, dass die Auslöschungswirkung der Anionen der Ordnung $NO_3' > J' > Br' > Cl' > SO_4''$ folgt, d. h. einer Reihe, die umgekehrt zur Hydratationsordnung ist. Hieraus schliesst K. Weber, dass meine Vermutung fehlerhaft ist, und dass die Stösse zweiter Art zwischen den angeregten Molekülen und den Ionen in allen Fällen als die Ursache der Fluorescenzauslöschung erscheinen. Nach meiner Meinung aber folgt nur aus den Versuchen von K. Weber, dass in Fällen, die von ihm untersucht sind, die Stösse zweiter Art zwischen den angeregten Molekülen und Ionen die Grundursache der Auslöschung

Stösse zweiter Art zwischen den angeregten und unangeregten Molekülen des Farbstoffs Platz finden werden, so wird der Ausdruck „die Stösse zweiter Art" sich nur auf den Fall der Zusammenstösse zwischen angeregten Molekülen des Farbstoffs und den Ionen des Elektrolyts beziehen.

[1]) Infolge Anwesenheit enger Beziehung zwischen Erhöhung der effektiven Farbstoffkonzentration im Vorhandensein von Elektrolyten und Aussalzung der Farbstoffe, die bei hinreichender Elektrolytkonzentration herantritt, war in meiner vorhergehenden Arbeit der Ausdruck „Aussalzung" auch für die Bezeichnung der Erhöhung der effektiven Farbstoffkonzentration in Anwesenheit von Elektrolyten benutzt. [2]) Die Absorptionsänderungen der Farbstofflösungen in Anwesenheit von Elektrolyten und auch die verschiedene Fluorescenzauslöschung bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen sind durch die neuzeitlichen Beobachtungen von W. Lampert (Diss., Berlin 1931) bestätigt. [3]) K. Weber, loc. cit.

sind. Es ist verständlich, dass in diesem Falle stärker hydratisierte Ionen weniger Wirkung erzeugen. In anderen Fällen jedoch kann die Aktivitätserhöhung der Farbstoffe in Anwesenheit von Elektrolyten als Grundursache der Fluorescenzauslöschung erscheinen, und die Versuche von K. Weber widersprechen augenscheinlich diesen Schlüssen gar nicht.

In der vorliegenden Arbeit ist von mir eine Nachprüfung der Hypothese über Aktivitätserhöhung des Farbstoffs als Ursache der Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte, hauptsächlich auf dem Wege der Untersuchung der Temperatureinflusses auf die Auslöschung, unternommen worden. Es ist leicht zu zeigen, dass die Temperaturzunahme die Fluorescenzauslöschung, je nachdem, welche Auslöschungsursache die Grundursache ist, verschiedenartig beeinflussen muss. So, falls die Auslöschung durch die Stösse zweiter Art hervorgerufen ist, erhöht die Zunahme der Temperatur die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Molekülen des Farbstoffs und den Ionen und muss also die Fluorescenzauslöschung zunehmen[1]). Quantitativ wird die Abhängigkeit der Fluorescenzauslöschung von der Temperatur nach J. M. Frank und S. J. Wawilow durch folgende Formel ausgedrückt[2]):

$$\frac{L_0}{L} = e^{w\,Nc}\left[1 + \frac{\tau\,N c k T\, z(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3\eta\,\sigma_1\,\sigma_2}\right];$$

hierin sind $L_0$ und $L$ die Fluorescenzintensitäten beim Fehlen und Vorhandensein des Elektrolyts, $w$ das Volumen der Wirkungssphäre des erregten Moleküls, $T$ die absolute Temperatur, $\tau$ die mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls, $\eta$ die Zähigkeit, $\sigma_1$ und $\sigma_2$ die Halbmesser des Moleküls eines fluorescierenden Stoffes und eines Ions des Elektrolyts, $k$ die Gaskonstante, $c$ die Konzentration des Elektrolyts, $Nc$ die Molekül- oder Ionenzahl, die eine Auslöschungswirkung in 1 cm³ Lösung ausübt, und $z = \frac{r_1 + \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$, wo $r$ der Halbmesser der Wirkungssphäre des erregten Moleküls ist.

Andererseits ist es möglich zu erwarten, dass der Einfluss der Elektrolyten auf die Farbstoffaktivität und folglich ihr Einfluss auf die Fluorescenzausbeute sich mit Temperaturerhöhung vermindern muss. Nach Berechnungen von P. Debye[3]) drückt sich die Löslichkeit

---

[1]) Das wird durch die Untersuchung der Fluorescenz von Uranin in Anwesenheit von $KJ$ ($c_{KJ} = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ g/cm³) von S. J. Wawilow (loc. cit.) bestätigt.
[2]) J. M. Frank und S. J. Wawilow, loc. cit. [3]) P. Debye, Z. physikal. Ch. 130, 56. 1927.

der Nichtelektrolyten in Anwesenheit der Elektrolyten durch eine Formel aus, die man in folgender Gestalt darstellen kann:

$$Z_1 = Z_0(1 - K c T^{-3/4}),$$

hierin sind $Z_0$ und $Z$ die Löslichkeit der Nichtelektrolyte in Abwesenheit und bei Vorhandensein des Elektrolyts und $K$ eine gewisse Grösse, die von der Ladung und dem Halbmesser der Ionen, von der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes und vom spezifischen Volumen des Lösungsmittels abhängig ist. Wenn man von der Löslichkeit zur effektiven Konzentration übergeht, so nimmt die Formel von P. Debye so eine Gestalt an:

$$c_2 = \frac{c_1}{1 - c K T^{-3/4}},$$

worin $c_2$ und $c_1$ die effektiven und analytischen Konzentrationen des aussalzenden Stoffes sind. Diese Formel zeigt augenscheinlich, dass die Temperaturzunahme den Elektrolyteinfluss auf die Aktivität der Nichtelektrolyte vermindert. Da aber die Farbstoffe ebenso wie die Nichtelektrolyte der Aussalzung in Anwesenheit von Elektrolyten unterworfen sind[1]), ist es möglich zu denken, dass dieser Schluss im Grunde genommen sich auf die Elektrolytwirkung der Farbstoffaktivität bezieht.

Unter anderem kann man eine ähnliche Formel mit Hilfe von ganz einfachen Überlegungen bekommen. Lassen wir ein jedes sich in einer Lösung befindliches Ion eines Elektrolyts mit $n$ Wassermolekülen in Verknüpfung sein. Dann wird die gesamte Molekülzahl des Wassers in 1 cm³ Lösung, die mit einvalenten Ionen (positiven und negativen) verknüpft ist, gleich $2Ncn \cdot 10^{-3}$ sein, worin $N$ die Avogadrosche Zahl und $c$ die Elektrolytkonzentration in Mol/Liter ist. Die Anzahl der freien Moleküle des Wassers aber wird scheinbar durch

$$\frac{N}{18} - 2Ncn \cdot 10^{-3} = \frac{N}{18}(1 - 0{\cdot}036\, nc)$$

ausgedrückt. Hieraus folgt, dass die Aktivität des Nichtelektrolyts in Anwesenheit von Elektrolyten in erster Annäherung folgendermassen ausgedrückt wird:

$$c_2 = \frac{c_1}{1 - 0{\cdot}036\, nc};$$

dabei erscheint der Wert $n$ wahrscheinlich als Funktion der Elektrolytkonzentration[2]) und der Temperatur. Man kann annehmen, dass $n$

[1]) Houben, Die Methoden der organischen Chemie, Bd. I, S. 548. [2]) Fürth, Physikal. Z. **32**, 184. 1931.

mit Temperaturzunahme etwas abnimmt, was eine Verminderung der Wirkung der Elektrolyten auf die Aktivität der Nichtelektrolyte mit Temperaturerhöhung zur Folge hat[1]).

2. Die Ergebnisse der von mir durchgeführten Untersuchungen mit wässerigen Farbstofflösungen haben gezeigt, dass die Temperaturzunahme in verschiedenen Fällen die Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte in der Tat verschiedenartig beeinflusst. In den Fällen, wo die Fluorescenzauslöschung durch Stösse zweiter Art hervorgerufen wird, wird durch Zunahme der Temperatur eine Erhöhung der Auslöschung hervorgerufen. In den Tabellen 1 bis 3 und den Fig. 1 und 2 sind die entsprechenden Ergebnisse für Fluorescein und Eosin G in Anwesenheit von $KJ$ angeführt. Die Werte der Fluorescenzintensität dieser Stoffe in Anwesenheit der Elektrolyten, die in den Tabellen angegeben sind, sind mittels König-Martensschen Spektralphotometers erhalten. Die Elektrolytkonzentrationen sind in diesen und den nachfolgenden Tabellen und Figuren in Mol/Liter, und die Farbstoffkonzentrationen in g/cm³ angegeben.

Tabelle 1. Fluorescein[2]) ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) + $KJ$.

| $t$ °C | $c_{KJ}$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·00 | 0·02 | 0·05 | 0·10 | 0·20 | 0·40 | 0·60 |
| 9 | 1·00 | 0·88 | 0·72 | 0·54 | 0·32 | 0·16 | 0·10 |
| 29·5 | 1·00 | — | 0·64 | 0·43 | 0·25 | 0·12 | 0·08 |
| 44·5 | 1·00 | 0·83 | 0·63 | 0·40 | 0·22 | 0·11 | 0·06 |
| 60 | 1·00 | 0·81 | 0·58 | 0·38 | 0·20 | 0·09 | 0·06 |

[1]) Aus der hier angeführten Formel ist, wie es scheint, der angenäherte Wert $n$ leicht zu finden, wenn man aus dem Wertvergleich $\frac{L}{L_0}$ in Anwesenheit von Elektrolyten (beim Fehlen der Stösse zweiter Art) mit den Angaben der Konzentrationsauslöschung das $c_2$ bestimmt. Aus den von N. W. Majorow (Jaroslawl) erhaltenen Angaben über die Fluorescenzauslöschung von Fluorescein durch $KCl$ habe ich die Werte von $n$ für $KCl$ gefunden. Für die Konzentrationen von $KCl$ von 0·15 bis 1 Mol/Liter habe ich für $n$ die Werte von 160 bis 25 Moleküle des Wassers erhalten. Die erhaltenen Ergebnisse, die natürlich nur eine orientierende Bedeutung haben, sind etwas grösser, als die durch andere Methoden gefundenen Hydratationswerte von $K^{\cdot}$ und $Cl'$ (Dhar, Z. Elektrochem. **31**, 261. 1925), aber bedeutend kleiner als die von Fürth (loc. cit.) erhaltenen Werte von 5500 Molekülen Wasser (für $KCl$-Konzentration etwa 0·01 Mol/Liter). In der oben erwähnten Arbeit habe ich auch den Versuch gemacht, auf ähnliche Weise die Werte der effektiven Ionenhalbmesser aufzufinden. [2]) Bei der Vorbereitung der Fluoresceinlösungen wurden dem Wasser je 0·2 g Fluorescein 5 cm³ 10%iger $KOH$-Lösung hinzugefügt.

Tabelle 2.

Fluorescein ($c = 4 \cdot 10^{-4}$) + $KJ$.

| $t$ °C | $C_{KJ}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·00 | 0·05 | 0·10 | 0·20 | 0·40 |
| 10·5 | 1·00 | 0·68 | 0·47 | 0·26 | 0·11 |
| 45 | 1·00 | 0·58 | 0·36 | 0·19 | 0·08 |

Tabelle 3.

Eosin G ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) + $KJ$.

| $t$ °C | $C_{KJ}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·0 | 0·1 | 0·3 | 0·5 | 0·75 |
| 13 | 1·00 | 0·75 | 0·45 | 0·30 | 0·20 |
| 31·5 | 1·00 | 0·70 | 0·38 | 0·24 | 0·14 |
| 69·5 | 1·00 | 0·60 | 0·31 | 0·19 | 0·11 |

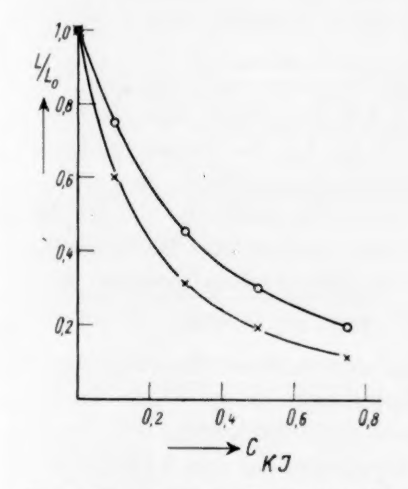



Fig. 1. Fluorescein ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) + $KJ$.
○ — $t = 9°$ C. × — $t = 60°$ C.

Fig. 2. Eosin G ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) + $KJ$.
○ — $t = 13°$ C. × — $t = 69·5°$ C.

Ich habe einen Versuch gemacht, die Abhängigkeit von $\frac{L}{L_0}$ von der $KJ$-Konzentration für Fluorescein ($c = 5 \cdot 10^{-5}$) bei verschiedenen Temperaturen mit der Abhängigkeit, die aus der oben erwähnten Formel von J. N. Frank und S. J. Wawilow hervorgeht, zu vergleichen. Dabei gebrauchte ich die von diesen Verfassern gefundenen Werte $w$ und $z$. Es erwies sich, dass die Abhängigkeit $\frac{L_0}{L}$ von $c_{KJ}$ im Grunde genommen bei allen untersuchten Temperaturen mit der angegebenen Formel übereinstimmt. Der Wert des Faktors bei $\frac{cT}{\eta}$ ist jedoch etwas kleiner als der theoretische Wert, und ausserdem bleibt dieser Faktor bei Temperaturerhöhung nicht konstant, sondern nimmt, wie aus der Tabelle 4 zu ersehen ist, mit Temperaturzunahme ab.

Tabelle 4.

| $t =$ | 9 °C | 29·5 °C | 44·5 °C | 60 °C |
|---|---|---|---|---|
| $\left(\frac{L_0}{L} \cdot e^{-wNc} - 1\right) \frac{\eta}{NcT} \cdot 10^{25}$ | 4·7 | 4·3 | 3·5 | 3·2 |

Ähnliche Ergebnisse sind auch für Eosin G in Anwesenheit von $KJ$ erhalten worden: nämlich für die Grösse $\left(\frac{L_0}{L} - 1\right) \frac{\eta}{NcT}$ erhielt ich die Werte von $2·3 \cdot 10^{-26}$ bei 13° C bis $1·3 \cdot 10^{-26}$ bei 69·5°. Es ist möglich, dass diese Verminderung durch Abnahme von $\tau$ bei Temperaturerhöhung hervorgerufen ist.

Aus den oben angeführten Angaben kann man noch eine Folgerung ziehen. Aus den Tabellen 1 und 2 ist zu ersehen, dass die Fluorescenzauslöschung von Fluorescein mit $KJ$ bei der Fluoresceinkonzentration $4 \cdot 10^{-4}$ grösser ist. Das wird dadurch erklärt, dass für diese Konzentration noch eine andere Auslöschungsursache — der Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität — Platz hat. Bei dieser Konzentration ist der Temperatureinfluss jedoch etwas geringer, als bei der Fluoresceinkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$. Wenn wir den Wert $\left(\frac{L_0}{L} \cdot e^{-wNc} - 1\right)$ für beide Konzentrationen bei allen untersuchten Temperaturen betrachten, so zeigt sich, dass die Änderungen dieser Werte durch die Temperaturzunahme für die Fluoresceinkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ etwa um 10% grösser sind, als für die Konzentration von $4 \cdot 10^{-4}$. Es ist zu vermuten, dass diese Verminderung des Temperatureinflusses bei einer grösseren Farbstoffkonzentration dadurch hervorgerufen wird, dass die Wirkung der zweiten Auslöschungsursache — des Elektrolyteinflusses auf die Farbstoffaktivität — mit Temperaturzunahme sich vermindert.

Ausser den oben erwähnten Untersuchungen habe ich eine Auslöschungserhöhung mit Temperaturzunahme noch in einem Falle beobachtet (Tabelle 5). Sehr bedeutende Änderungen der Absorptionsspektren der Farbstoffe aber, die in diesem Falle zu beobachten sind, und auch das Auffallen von Niederschlägen nach einiger Zeit lässt vermuten, dass in diesem Falle eine chemische Reaktion vorhanden ist[1].

[1]) Es ist zu bemerken, dass ich in diesem sowohl wie auch in allen anderen Fällen die Umkehrbarkeit des Temperatureinflusses auf die Auslöschung geprüft habe. Es hat sich herausgestellt, dass die Wertveränderungen der Fluorescenzauslöschung nach Erwärmung und nachfolgender Abkühlung der Lösungen bis zur Anfangstemperatur für alle untersuchten Fälle sich in den Grenzen der Beobachtungsfehler befanden.

Tabelle 5. Rhodamin 6 g ($c = 1 \cdot 10^{-5}$) + *NaJ*.

| $t$ °C | $C_{NaJ}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0·00 | 0·01 | 0·02 | 0·05 | 0·10 | 0·20 |
| 12 | 1·00 | 0·60 | 0·45 | 0·22 | 0·12 | 0·07 |
| 42 | 1·00 | 0·50 | 0·34 | 0·17 | 0·09 | 0·05 |

3. Die weitere Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte bezieht sich auf den Fall, wenn der Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität die Hauptursache der Auslöschung ist. Als Beweis dafür dient in erster Linie der Unterschied im Auslöschungsgrad bei hohen und niedrigen Farbstoffkonzentrationen. Die Ergebnisse der Untersuchungen, wie es aus den Tabellen 6 bis 10 und den Fig. 3 bis 5 ersichtlich ist, zeigen, dass laut der in Abschn. 1 ausgesagten Vermutung sich die Fluorescenzauslöschung bei Temperaturerhöhung in diesem Falle vermindert.

Tabelle 6. Fluorescein ($c = 4 \cdot 10^{-4}$) + *KBr*.

| $t$ °C | $C_{KBr}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·0 | 0·2 | 0·4 | 0·6 | 1·0 |
| 12 | 1·00 | 0·89 | 0·82 | 0·77 | 0·66 |
| 32 | 1·00 | 0·91 | 0·86 | 0·82 | 0·73 |
| 51·5 | 1·00 | 0·92 | 0·88 | 0·83 | 0·76 |
| 67·5 | 1·00 | 0·95 | 0·90 | 0·88 | 0·83 |

Tabelle 7. Fluorescein ($c = 4 \cdot 10^{-4}$) + $K_2SO_4$.

| $t$ °C | $C_{K_2SO_4}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·0 | 0·1 | 0·2 | 0·3 | 0·5 |
| 12 | 1·00 | 0·92 | 0·87 | 0·83 | 0·77 |
| 40 | 1·00 | 0·94 | 0·91 | 0·88 | 0·85 |
| 69 | 1·00 | 0·96 | 0·93 | 0·91 | 0·89 |

Tabelle 8. Eosin 3 g ($c = 4 \cdot 10^{-4}$) + *KCl*.

| $t$ °C | $C_{KCl}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·0 | 0·2 | 0·4 | 0·6 | 1·0 |
| 20 | 1·00 | 0·83 | 0·78 | 0·74 | 0·70 |
| 55 | 1·00 | 0·93 | 0·91 | 0·89 | 0·85 |

Tabelle 9. Rhodamin 6 g[1] ($c = 8 \cdot 10^{-5}$) + $CaCl_2$.

| $t$ °C | $C_{CaCl_2}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·0 | 0·1 | 0·2 | 0·3 | 0·5 |
| 11·5 | 1·00 | 0·81 | 0·74 | 0·69 | 0·63 |
| 31 | 1·00 | 0·83 | 0·76 | 0·73 | 0·66 |
| 61 | 1·00 | 0·89 | 0·85 | 0·83 | 0·81 |

Tabelle 10. Rhodamin 6 g ($c = 8 \cdot 10^{-5}$) + $K_2SO_4$.

| $t$ °C | $C_{K_2SO_4}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0·0 | 0·1 | 0·2 | 0·3 | 0·5 |
| 18·5 | 1·00 | 0·82 | 0·74 | 0·67 | 0·58 |
| 50 | 1·00 | 0·87 | 0·82 | 0·76 | 0·68 |
| 75 | 1·00 | 0·93 | 0·89 | 0·85 | 0·80 |

[1]) Die Konzentration von Rhodamin 6 g bezieht sich in allen Fällen auf durch in Alkoholauflösen von Beimischungen gereinigtes Rhodamin.

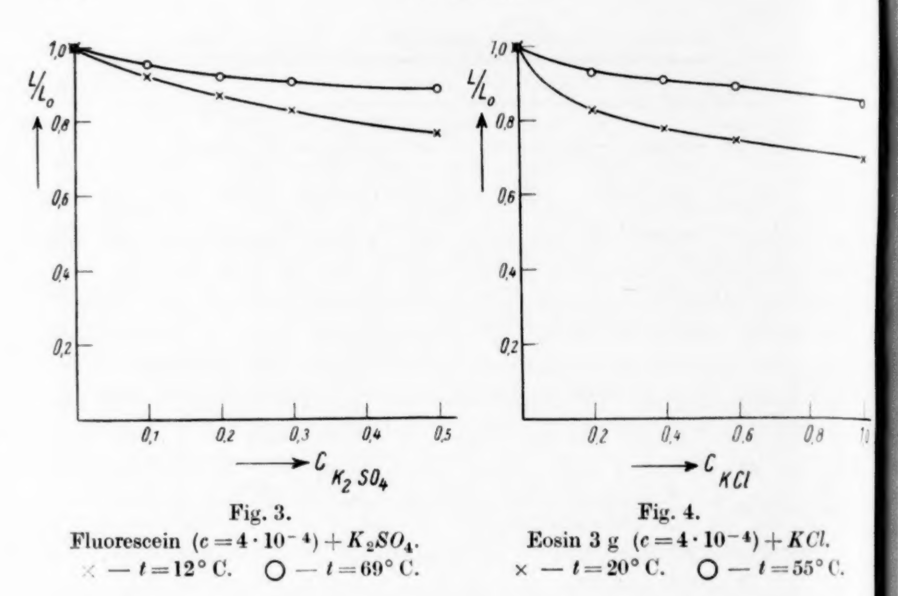



Fig. 3.
Fluorescein ($c = 4 \cdot 10^{-4}$) + $K_2SO_4$.
× — $t = 12°$ C. ○ — $t = 69°$ C.

Fig. 4.
Eosin 3 g ($c = 4 \cdot 10^{-4}$) + $KCl$.
× — $t = 20°$ C. ○ — $t = 55°$ C.

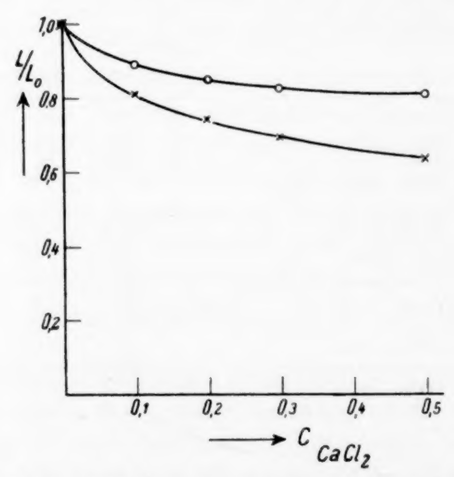



Fig. 5. Rhodamin 6 g ($c = 8 \cdot 10^{-5}$) + $CaCl_2$.
× — $t = 11{\cdot}5°$ C. ○ — $t = 61°$ C.

Es würde, wie es scheint, sehr schwierig sein, die bei Temperaturerhöhung beobachtete Verminderung der Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte mittels der Theorie der Stösse zweiter Art zu erklären und um so mehr nach dem Vergleich der in diesem Abschnitt angegebenen Ergebnisse des Versuchs mit den Angaben des Abschn. 2.

Auf diese Weise kann man die hier angegebenen Versuchsangaben als neue Bestätigung der Richtigkeit der Hypothese über den Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität als Ursache der Fluorescenzauslöschung von Farbstofflösungen durch Elektrolyte gelten lassen. Hierbei ist zu bemerken, dass der Temperatureinfluss auf die Fluorescenzintensität in Anwesenheit von Elektrolyten, wie es scheint, von zweierlei Art ist (bei Fehlen der Stösse zweiter Art zwischen den angeregten Molekülen und den Ionen). Einerseits vermindert die Temperaturerhöhung, wie oben erwähnt, den Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität. Andererseits hat die Temperaturzunahme, in man-

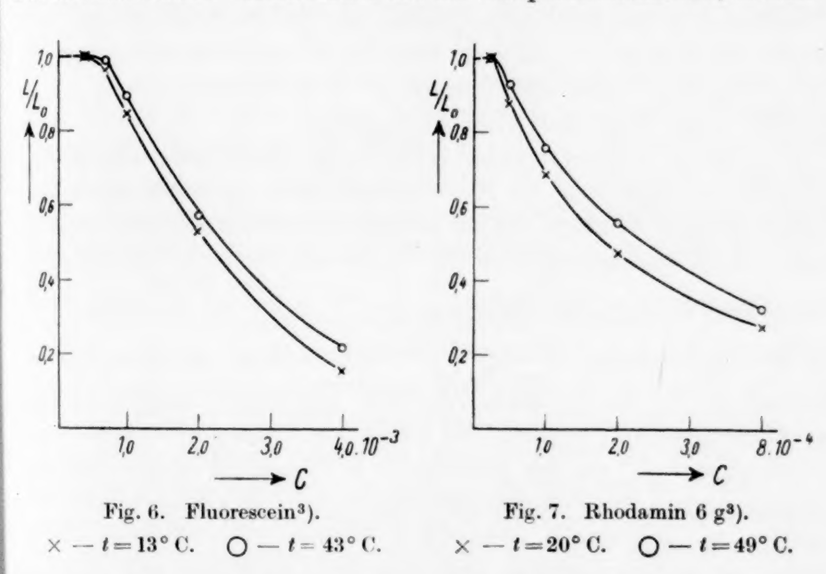



Fig. 6. Fluorescein[3]).
× — $t = 13°$ C. ○ — $t = 43°$ C.

Fig. 7. Rhodamin 6 g[3]).
× — $t = 20°$ C. ○ — $t = 49°$ C.

chen Fällen wenigstens, eine Verminderung der Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz zur Folge, und vom Standpunkt meiner Hypothese aus führt das Vorhandensein der Elektrolyten in der Farbstofflösung zur Konzentrationsauslöschung.

Obwohl es in den Arbeiten von W. L. Lewschin[1]) und J. R. Jennes[2]) über den Temperatureinfluss auf die Fluorescenzintensität einige Hinweisungen gibt, schien es mir doch wünschenswert, über die Abhängigkeit der Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz von der

[1]) W. L. Lewschin, Z. Physik **43**, 230. 1927. **72**, 382. 1931. [2]) J. R. Jennes, Physic. Rev. **34**, 1275. 1929. [3]) Bei den beiden Temperaturen ist die Fluorescenzintensität der Anfangskonzentration gleich Eins angenommen.

Temperatur ausführlichere Angaben zu erhalten. Die Untersuchungsergebnisse, die ich mit wässerigen Lösungen von Fluorescein und Rhodamin 6 g durchgeführt habe, sind in den Fig. 6 und 7 angeführt. Die Kurven der Konzentrationsauslöschung der Fluorescenz, die auf diesen Figuren angeführt sind, zeigen, wie es scheint, ausser der Verminderung der Fluorescenzauslöschung bei Temperaturzunahme auch eine Verschiebung der Auslöschungsschwelle nach der Konzentrationserhöhung hin (Fig. 6). Man kann denken, dass in Übereinstimmung damit die Temperaturzunahme auch die Schwelle der Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte verändern wird[1]), um so mehr, als die Verminderung des Elektrolyteinflusses auf die Farbstoffaktivität mit Temperaturzunahme auch eine Wirkung in derselben Richtung hat. Vorläufige Ergebnisse, die ich in dieser Untersuchungsrichtung durchgeführt habe, bestätigen diese Vermutung.

In meiner vorhergehenden Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass für den Fall, dass man die Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte durch Elektrolyteinfluss auf die effektive Farbstoffaktivität erklären kann, die Abhängigkeitskurve der Fluorescenzintensität von der Elektrolytkonzentration der Formel $\frac{L}{L_0} = e^{-k\sqrt{c}}$ (oder bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen $-\frac{L}{L_0} = e^{-k\sqrt{c - c_0}}$ folgt, worin $c_0$ die Auslöschungsschwelle ist[2])). Die in diesem Abschnitt angeführten Angaben zeigen ebenfalls diese Abhängigkeit. Es würde wünschenswert sein, auch die Abhängigkeit „$k$“ von der Temperatur zu finden, die verhältnismässig geringe Anzahl der Temperaturbeobachtungen aber wird es nicht erlauben, mit genügender Genauigkeit dasselbe zu vollführen, um so mehr, als es dem Anschein nach von der Temperatur eine verschiedene Abhängigkeit „$k$“ für verschiedene Farbstoffe gibt.

4. Es war von mir schon im Abschn. 1 erwähnt worden, dass die Vermutung über den Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität als Ursache der Fluorescenzauslöschung einen Parallelismus zwischen Wir-

1) Auf Vorhandensein der Auslöschungsschwelle bei Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte (bei geringen Farbstoffkonzentrationen in einigen Fällen) wurde von mir in meiner mehrfach zitierten Arbeit hingewiesen. Nachher war eine solche Beobachtung auch von W. Lampert (loc. cit.) gemacht. 2) Nach meinen Berechnungen wird die angeführte Formel ebenfalls durch die Beobachtungen von E. Jette und W. West (z. B. für Chininsulfat in Anwesenheit von $K_2SO_4$ und $HgCl_2$, loc. cit.) und von W. Lampert (loc. cit.) (Uranin in Anwesenheit von $NaBr$) bestätigt.

kungsgrösse einzelner Ionen auf Fluorescenzintensität und der Hydratationsgrösse dieser Ionen zu erwarten veranlasst. Man muss aber bei Aufstellen solch eines Parallelismus jene Fälle ausschliessen, wo Elektrolyte auch durch Stösse zweiter Art die Fluorescenzintensität beeinflussen. Indem ich die ausführliche Untersuchung dieser Frage bis zu meiner nächsten Mitteilung beiseite lege, möchte ich hier dennoch die vorläufigen Angaben über den Einflussgrad einiger Ionen auf die Fluorescenz mitteilen und sie mit Angaben über Hydratationsgrade dieser Ionen vergleichen. Die von mir untersuchte Wirkung *NaCl*, *KCl*, $NH_4Cl$ auf die Fluorescenz von Rhodamin 6 g und die Wirkung *KCl*, *KBr*, $KNO_3$ auf die Fluorescenz von Eosin 3 g geben folgende Auslöschungsordnung: $Na^{\cdot} > K^{\cdot} > NH_4^{\cdot}$ und $Br' > Cl' > NO_3'$. Es ist nötig dabei zu bemerken, dass nach meinen Beobachtungen für *KBr* vielleicht auch Stösse zweiter Art zwischen den Ionen *Br'* und den angeregten Molekülen von Eosin 3 g auf die Fluorescenzintensität etwas beeinflussen. Folglich zeigen die ersten Angaben dieser Versuche Übereinstimmung zwischen der Auslöschungswirkung der Ionen (durch ihren Einfluss auf die Farbstoffaktivität) und den Hydratationsgrad dieser Ionen.

Zum Schluss möchte ich zwei Arten des Einflusses der Elektrolyten auf die Fluorescenzintensität der Farbstofflösungen durch Stösse zweiter Art zwischen angeregten Molekülen des Farbstoffs und den Ionen und durch Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität mit dem Einfluss der Elektrolyten auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen gegenüberstellen. Die Untersuchungen von K. Weber haben gezeigt, dass die Elektrolytwirkung auf die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktionen von zweifacher Art ist[1]). Einerseits hemmen die Elektrolyten die photochemischen Reaktionen durch Stösse zweiter Art zwischen erregten Molekülen und den Ionen; andererseits beschleunigen sie die Reaktionsgeschwindigkeit durch Aktivitätserhöhung der reagierenden Stoffe. Dabei erscheint der erste Effekt (die Hemmung der photochemischen Reaktionen) bedeutend intensiver als der zweite. Ohne Zweifel ist die Elektrolytwirkung auf die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktionen ähnlich dem Elektrolyteinfluss auf die Fluorescenzintensität von Farbstofflösungen. Der erste Effekt (die Auslöschung durch Stösse zweiter Art) ist auch hierin meistens beträchtlich intensiver; der zweite Effekt (die Auslöschung durch

---

1) K. Weber, loc. cit.

Aktivitätserhöhung der Farbstoffe) ist vergleichsweise schwach. Der Unterschied besteht nur darin, dass im Falle der Fluorescenz der erste und der zweite Effekt die gleiche Richtung haben; im Falle der photochemischen Reaktionen aber haben die ersten und zweiten Effekte entgegengesetzte Richtung[1]).

## Zusammenfassung.

1. Die Theorie der Fluorescenzauslöschung der Farbstofflösungen durch Elektrolyte mittels Stössen zweiter Art führt zu der Folgerung, dass die Temperaturzunahme die Auslöschung erhöhen muss. Die Voraussetzung aber, dass die Fluorescenzauslöschung durch die Elektrolyteinflüsse auf die Farbstoffaktivität hervorgerufen ist, lässt mit Temperaturzunahme Auslöschungsverminderung erwarten.

2. Die Experimentaluntersuchungen zeigen, dass die Temperaturzunahme in einer Reihe von Fällen die Fluorescenzauslöschung erhöht, in anderen Fällen aber vermindert. Auf diese Weise wird die Vermutung über das Vorhandensein zweier Ursachen der Fluorescenzauslöschung durch Elektrolyte, nämlich durch Stösse zweiter Art und durch Elektrolyteinfluss auf die Farbstoffaktivität, bestätigt.

3. In den Fällen, wo die Stösse zweiter Art zwischen den angeregten Molekülen und Ionen fehlen, zeigen einige Versuche eine solche Wirkungsordnung der Ionen auf Fluorescenzintensität, die der Hydratationsordnung der Ionen entspricht.

---

[1]) K. Weber stellt in oben zitierter Arbeit auch den Parallelismus zwischen Elektrolyteinfluss auf die Fluorescenz von Farbstofflösungen und auf die photochemischen Reaktionen fest. Aber er spricht dabei nur von Elektrolytwirkung durch Stösse zweiter Art.

Iwanowo-Wosnessensk, Physikal. Laboratorium des Textil-Instituts.

# Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak. I.

Von

**Martin Linhard und Michael Stephan.**

(Aus dem Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal, Abt. Kalilaboratorium.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 32.)

Es wird eine Methode der Löslichkeitsbestimmung in verflüssigten Gasen beschrieben und die Löslichkeit einiger Salze in flüssigem Ammoniak bei 0° festgestellt.

Die grosse Erzeugung, der niedere Preis und das nächst Wasser grösste Lösungsvermögen des flüssigen Ammoniaks für anorganische Salze, das aber doch in vielen Fällen entschieden von dem des Wassers abweicht, verweisen auf die Möglichkeit, in dieser Flüssigkeit neue Umsetzungen zu erzielen. Die hierfür grundlegende Kenntnis der Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak beschränkte sich für Temperaturen, die für eine praktische Verwertung in Frage kommen, fast nur auf qualitative Angaben, die eine Beurteilung der wahren Verhältnisse kaum erlauben. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, zunächst eine zuverlässige Methode der Löslichkeitsbestimmung unter Druck auszuarbeiten, dann die Löslichkeit der einfachen, wasserfreien Salze zu bestimmen, den Einfluss anderer Salze und des Wassers kennenzulernen und schliesslich die sich hieraus ergebenden Reaktionsmöglichkeiten zu prüfen.

Die vorliegende erste Veröffentlichung bringt die Methode der Löslichkeitsbestimmung und die gewichtsprozentische Löslichkeit der Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide von Natrium und Kalium bei 0°.

Während der Druckfertigstellung erschien eine Arbeit von SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN[1]) über die Löslichkeit von Kaliumnitrat in flüssigem Ammoniak bei 0°, und eine von HUNT[2]) über die Löslichkeit mehrerer Salze in demselben Medium bei 25°. Beide Autoren verwenden, soweit sie mit filtrierten Lösungen arbeiten, Modifikationen der von RUFF[3]) angegebenen Methode zur Bestimmung von Löslichkeiten unter Druck, bei der nach der Filtration der gesättigten Lösung in einem System aus zwei Glasröhren der ganze Röhreninhalt durch

[1]) A. J. SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN, Z. anorg. Ch. **207**, 204. 1932.
[2]) H. HUNT, J. Am. chem. Soc. **54**, 3509. 1932. [3]) O. RUFF und E. GEISEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 828. 1906. O. RUFF und L. HECHT, Z. anorg. Ch. **70**, 49. 1911.

schnelles Eintauchen in eine Kältemischung eingefroren und hierauf die beiden Teile auseinandergeschnitten und zugeschmolzen werden. Das Einfrieren bringt die Gefahr einer Nachfiltration von Lösung und einer Destillation von Ammoniak mit sich, da sich die Glaswände rascher abkühlen als die Lösung.

Durch möglichst vollständige Filtration können diese Fehler zwar vermindert, aber nicht ganz aufgehoben werden, da dem ungelösten Rückstand, den Glaswänden und dem Filter noch Lösung anhaftet. Wenn aus Wasser kristallisierte, nutschenfeuchte Salze 10 bis 15% Lösungsmittel enthalten können, so besteht diese Möglichkeit auch für Ammoniaklösungen, sicher sogar in noch höherem Masse für solche Salze, die Ammoniakate bilden und hierbei zu voluminösen schleimigen Massen aufquellen, wie z. B. Natriumchlorid oder noch mehr die Halogenide der Erdalkalimetalle. SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN konnten die erwähnten Fehler nur teilweise korrigieren, HUNT hat auf jede Korrektur, selbst einer solchen für den Dampf der Lösung verzichtet, obwohl er mit Ammoniakdrucken bis zu 10 Atm. arbeitete. Das Abschneiden und Zuschmelzen der Glasröhren mit der eingefrorenen Lösung birgt weitere Fehlerquellen.

In einer zweiten Versuchsreihe der russischen Autoren, in der ein Metallventil die beiden Glasröhren verbindet, strömt die Lösung bei der Filtration ins Vakuum. Die durch das Verdampfen von Ammoniak und die damit verbundene Abkühlung der Lösung verursachten Fehler konnten ebenfalls nicht berücksichtigt werden.

Tatsächlich differiert der vergleichbare Wert beider Autoren, die Löslichkeit von Kaliumnitrat bei 25°, um etwa 11%. Die Zahl von HUNT ist sicher zu niedrig. Ähnliches dürfte daher auch für die anderen nach derselben Methode erhaltenen Werte gelten. Das hier ausgearbeitete Verfahren vereinigt die Vorteile der genannten Methoden. Die Filtration erfolgt nicht ins Vakuum, sondern in der Atmosphäre des über der Lösung gesättigten Ammoniakdampfes. Nach der Filtration werden Lösungs- und Filtrationsraum durch eine einfache Hahndrehung getrennt. Es gestattet ferner, eine bestimmte Menge trockenes Ammoniak zu dem in der Lösungsapparatur befindlichen Salz zu kondensieren und nach der Filtration der gesättigten Lösung das Ammoniak in eine gewogene Absorptionsvorlage abzusieden, ohne dass während der ganzen Operation die feuchte Atmosphäre mit der Lösung in Verbindung tritt. Jegliches Schneiden oder Schmelzen der Glasgefässe wird vermieden.

## Apparatur.

Die Verwendung von Normalschliffen zum Bau der ganzen Apparatur förderte kontinuierliches Arbeiten. Alle Hähne sind gegen Ammoniaküberdruck mit Metallsicherungen versehen, die Schliffe durch Stahlfedern zusammengehalten. Die Hahnbohrungen wurden fettfrei gehalten[1]).

Fig. 2 zeigt die gesamte Vorrichtung zum Einfüllen von trockenem Ammoniak, Fig. 1 den eigentlichen Löslichkeitsbestimmungsapparat in grösserem Massstab. Dieser besteht aus einem kräftigen Dreiweghahn (3 mm Durchlass) mit drei Normalschliffen. Das Lösegefäss (*L*)

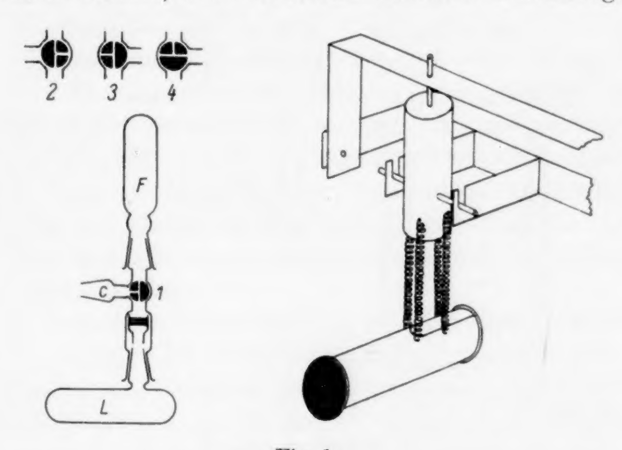



Fig. 1.

von etwa 45 cm³ Inhalt nimmt eine passende Menge des zu untersuchenden Salzes auf. Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen werden aus einem ebenfalls mit Normalschliffen versehenen Vorratsgefäss im Stickstoffstrom eingefüllt. Auf die verengte Verlängerung des Schliffes von (*L*) wird mittels eines Stückchens Gummi ein Glasfrittefilterchen aufgesetzt. Das Filtriergefäss (*F*) hat einen Inhalt von 30 bis 40 cm³.

Zum Schutz bei eventueller Zertrümmerung und um ein festeres Zusammenpressen der Schliffe zu ermöglichen, werden beide Gefässe mit Aluminiummänteln umgeben, die durch Spiralfedern aus 1-mm-Stahldraht gegeneinander gehalten werden. Mittels der unteren Stifte

---

[1]) Das für Schliffe und Hähne verwendete Vakuumfett wurde durch Zusammenschmelzen von 1 Teil festem, 1·5 Teilen flüssigem Paraffin und 2 Teilen Rohkautschuk erhalten. Es behielt ausser seiner minimalen Löslichkeit in Ammoniak auch bei 0° seine Viscosität, ohne spröde zu werden.

wird die Apparatur in die im Kryostaten angebrachten Lager eingehängt, ein an den oberen Stift angeschlossener Hebelarm bringt sie zum Schütteln[1]). Durch diese Anordnung wird selbst bei langsamer Bewegung die ganze Flüssigkeit vom Salz durchwirbelt und so sehr rasch eine gesättigte Lösung erzielt.

Im Kryostaten wird die gleichmässige Durchmischung teils durch die schüttelnden Gefässe, teils durch eine rotierende Spiralpumpe gesichert. Beim Herausnehmen der Schüttelapparate aus ihren Lagern werden sie durch entsprechende Blechschaufeln ersetzt.

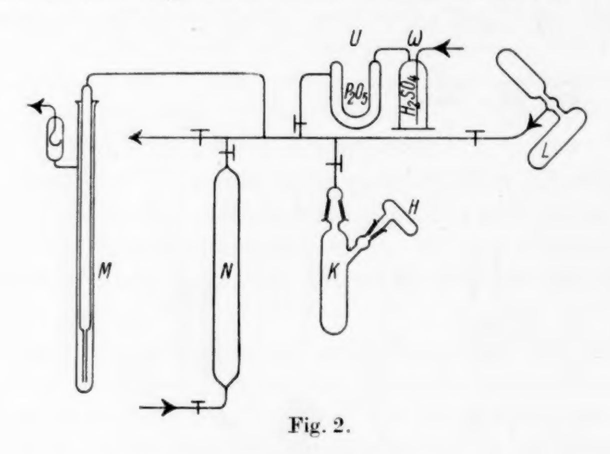



Fig. 2.

## Arbeitsweise.

Nachdem in dem seitlichen Ansatz (*H*) des kalibrierten Kondensationsgefässes (*K*) ein Stückchen Natrium untergebracht ist, wird die ganze Apparatur durch abwechselndes Auspumpen mit einer rotierenden Ölluftpumpe von Leybold und Einströmenlassen von Luft durch (*W*) und (*U*) intensiv ausgetrocknet. Nach erneutem Evakuieren wird in (*K*) durch Kühlen mit Äther—Kohlensäure etwas mehr als die zu verwendende Menge Ammoniak kondensiert, die durch das Natronkalkrohr (*N*) ($5 \times 100$ cm) vorgetrocknet wird. Nun lässt man das überschüssige Ammoniak durch das offene Manometer (*M*) absieden und entfernt so eventuell gelöste Gase. Beim folgenden Drehen des Horns (*H*) im Schliff fällt das Natrium ins Ammoniak. Die hierdurch von letzten Spuren Feuchtigkeit befreite Flüssigkeit kann nun durch Umstellung der Kältemischung ins Lösegefäss (*L*) destilliert werden.

---

[1]) Der Übersichtlichkeit halber ist in der Zeichnung der Glasteil weggelassen.

Nach beendeter Destillation und nochmaligem kurzem Evakuieren wird der Dreiweghahn in Stellung (2) gedreht, die übrige Apparatur mit trockener Luft gefüllt, die Löslichkeitsapparatur abgenommen und (*c*) mit einer Schliffkappe verschlossen. Die Schutzhülsen werden aufmontiert und das Ganze in den Schüttelkryostaten eingehängt. Der Lösungsvorgang kann durch die als Verschluss der einen Aluminiumhülse angebrachten Drahtnetzdeckel beobachtet werden.

Zur Filtration werden die Gefässe im Kryostaten gestürzt (3). Ist die ganze oder eine genügende Menge Lösung durchgelaufen, so lässt man durch Drehen des Dreiweghahnes in Stellung (4) das noch in (*L*) vorhandene gasförmige oder eventuell flüssige Ammoniak abblasen.

Das Filtriergefäss wird hierauf in ein auf etwa $-50^\circ$ gekühltes Dewar-Gefäss gebracht, Metallmäntel und Lösegefäss abgenommen und die freien Enden des Dreiweghahnes von eventuell beim Abblasen des Ammoniaks auskristallisiertem Salz gereinigt und getrocknet. Nun wird der Aussenschliff des Dreiweghahnes mittels eines engen Schliffrohres mit einer gewogenen Absorptionsvorlage verbunden. Nach Zurückdrehen des Hahnes in Stellung (3) destilliert das Ammoniak beim Anwärmen der Kältemischung langsam und gleichmässig in die vorgelegte Schwefelsäure 1:1.

Ist alle Flüssigkeit abgedampft, so wird das Gefäss längere Zeit im Wasserbad erwärmt. Da auch dies häufig nicht genügt, um alles Ammoniak zu entfernen, besonders wenn es als Ammoniakat gebunden oder bei der Kristallisation eingeschlossen ist, so wird in allen Fällen das Filtriergefäss ausgespült und in der ganzen oder einem aliquoten Teil der Flüssigkeit das zurückgebliebene Ammoniak durch Titration bestimmt.

Die Bestimmung der gelösten Salze gestaltete sich je nach den Umständen verschieden. Handelte es sich um grössere Mengen nicht feuchtigkeitsempfindlicher Salze, so wurde ihr Gewicht aus der Differenzwägung des Filtriergefässes mit und ohne Salz und Abzug des durch Titration gefundenen Ammoniaks ermittelt. Kleine und hygroskopische Salzmengen wurden nach Ausspülen und Ammoniaktitration in einer geeigneten Form, meist als Sulfate, zur Wägung gebracht, einige Halogenide potentiometrisch mit Silbernitratlösung titriert.

## Fehlerquellen und Korrekturen.

Der über der Lösung stehende Ammoniakdampf wird bei der Bestimmung des Ammoniaks mitgewogen. Die Berechnung des hierfür zu subtrahierenden Gewichts erfordert die Kenntnis des Ammoniak-

druckes der Lösung und des Dampfvolumens oder, da die Filtriergefässe genau ausgemessen waren, des Flüssigkeitsvolumens. Für die Ammoniaktensionen der gesättigten Lösungen von Natriumnitrat und Calciumnitrat liegen Werte von KAMEYAMA[1]) zwischen $-40°$ und $-6°$ vor. Die graphische Extrapolation derselben auf 0° ergibt für Natriumnitrat etwa 1550 und für Calciumnitrat etwa 2300 mm *Hg*. Berechnet man die Dampfdruckerniedrigung aus der Löslichkeit dieser Salze nach der einfachen Formel $\Delta p = p \cdot \frac{n}{N}$, so erhält man für die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen bei 0° 1570 bzw. 2404 mm *Hg*. In den Endwert der Löslichkeit geht der Unterschied zwischen dem gemessenen und dem berechneten Dampfdruck mit 0·01‰ bei Natriumnitrat und 0·2‰ bei Calciumnitrat ein. Auf Grund dieser für den vorliegenden Zweck vollkommen genügenden Übereinstimmung bei einem zweiionigen wie bei einem drei-ionigen Salz beträchtlicher Löslichkeit, wurden die Ammoniaktensionen für die meisten übrigen Lösungen auf die gleiche Weise berechnet. Für die sehr leicht löslichen Salze Natriumjodid, Natriumbromid und Kaliumjodid, die ausserdem grosse Neigung zur Ammoniakatbildung zeigen, schien jedoch eine experimentelle Bestimmung der Dampfdrucke der gesättigten Lösungen empfehlenswert. Diese ergab bei den beiden Jodiden tatsächlich Unterschiede gegenüber den berechneten Daten. Zur Bestimmung wurden die Schüttelgefässe mit den gesättigten Lösungen über einen Dreiweghahn mit Ableitung zur Ölpumpe an ein offenes Manometer angeschlossen. Die Messungen, die ausschliesslich für den genannten Zweck ausgeführt wurden, für den eine Unsicherheit von einigen Prozenten belanglos war, machen keinen Anspruch auf Präzision.

Das Volumen der Lösung wurde aus den Einzelvolumen von Salz und Ammoniak ermittelt. Die von SCHATTENSTEIN gemessene Dichte der gesättigten Kaliumnitratlösung bei 0° erlaubt, die Abweichung des Lösungsvolumens vom Additiven festzustellen. Diese ist so gering, dass sie für unseren Fall vernachlässigt werden kann. Die Differenz in den Löslichkeitswerten von Kaliumnitrat mit der gemessenen und der berechneten Dichte beträgt 0·1‰.

Ein Fehler kann dadurch entstehen, dass während der Filtration die durchlaufende Flüssigkeit im unteren Gefäss Ammoniakdampf

[1]) N. KAMEYAMA und S. YAGI und N. KAMEYAMA in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 1330. 1931.

kondensiert und gleichzeitig sich dafür im oberen Gefäss die entsprechende Menge Ammoniak verflüchtigt. Die obere Grenze dieses Ammoniaküberschusses im Filtrat wird dargestellt durch das Gewicht des dem Flüssigkeitsvolumen entsprechenden Ammoniakdampfes. Der Fehler ist unabhängig von der absoluten Menge des Filtrats. Für reines Ammoniak ist das Fehlermaximum durch das Verhältnis der spez. Gewichte von flüssigem und koexistierendem gasförmigem Ammoniak gegeben und beträgt für 0° 0·5 %. Der tatsächliche Ammoniaküberschuss ist jedoch wesentlich geringer aus folgenden Gründen. Das Lösungsgleichgewicht stellt sich in der unbewegten Flüssigkeit nicht so rasch ein, dass für das verflüchtigte Ammoniak im Schüttelgefäss sofort die entsprechende Menge Salz auskristallisiert[1]). Die verschiedenen Tensionen verschieden konzentrierter Lösungen müssten eine isotherme Destillation aus dem unteren Gefäss in das obere verursachen. Die Dampfdruckerniedrigung der Lösungen wirkt sich günstig aus. Wegen der Unsicherheit über die Auswirkung dieses Fehlers konnte eine feste Korrektur nicht angebracht werden. Doch ist bei jedem Salz seine obere Grenze in Klammern dem mittleren Fehler des Mittelwertes beigefügt.

Die benutzten Salze waren Mercks garantiert reine Reagenzien „zur Analyse“, ein- bis zweimal umkristallisiert, fein gepulvert und sorgfältig getrocknet.

Das Ammoniak[2]) wurde einer Stahlflasche des Handels entnommen.

Die Temperatur im Kryostaten betrug $-0{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1°$.

Bei den mit * bezeichneten Versuchen wurde die Löslichkeitsapparatur vor dem Einbringen in den Kryostaten 1 bis 3 Stunden bei etwa $+7°$ geschüttelt. Die in den Tabellen in Stunden angegebene Schütteldauer bezieht sich nur auf den Kryostaten von 0°.

---

[1]) Bei den einfachsten Salzen, wie *NaCl*, sollte zwar keine Übersättigung eintreten, doch handelt es sich hier in den meisten Fällen um hochzahlige Ammoniakate als Bodenkörper. [2]) 25 cm³ des verwendeten flüssigen Ammoniaks erwiesen sich nach Passieren des 1 m langen Natronkalkrohres als absolut frei von Kohlensäure. Beim Durchleiten durch warme, carbonatgesättigte Barytlauge war keine Trübung festzustellen.

Natriumnitrat. Dampfdruck (berechnet): 1577 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Inhalt von $F$ cm³ | Schütteldauer Std. | $NaNO_3$ g | Gesamt $NH_3$ g | Gasf. $NH_3$ g | Löslichkeit in Proz. unkorr. | korr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 36·0 | 15 | 5·712 | 4·525 | 0·045 | 55·80 | 56·04 |
| 2 | 38·4 | 15 | 4·308 | 3·428 | 0·053 | 55·69 | 56·07 |
| 3 | 36·0 | 27 | 14·922 | 11·716 | 0·019 | 56·02 | 56·06 |
| 4 | 34·5 | 26 | 13·477 | 10·601 | 0·020 | 55·97 | 56·02 |
| 5 | 36·9 | 16 | 11·396 | 8·957 | 0·032 | 55·99 | 56·08 |
| 6* | 38·4 | 21 | 12·071 | 9·503 | 0·031 | 55·95 | 56·03 |
| 7* | 33·5 | 20 | 16·948 | 13·283 | 0·009 | 56·06 | 56·08 |

Mittel: 56·05 ± 0·01 (+ 0·09).

Bei Versuch 1, 2, 3, 6 und 7 wurde das Salz als Natriumsulfat, bei Versuch 4 und 5 als Natriumnitrat gewogen.

Kaliumnitrat. Dampfdruck (berechnet): 3107 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | $KNO_3$ g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 0·6990 | 6·619 | 9·55 |
| 2 | 16 | 0·6675 | 6·359 | 9·50 |
| 3 | 15 | 0·4862 | 4·613 | 9·53 |
| 4 | 14 | 1·2520 | 11·903 | 9·52 |
| 5 | 6 | 1·5570 | 14·783 | 9·53 |
| 6* | 24 | 1·5711 | 14·948 | 9·51 |
| 7* | 24 | 1·7488 | 16·728 | 9·51 |

Mittel: 9·52 ± 0·01 (+ 0·05).

Versuch 1 bis 7 als Kaliumsulfat gewogen.

Natriumchlorid. Dampfdruck (berechnet): 2982 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | $NaCl$ g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 21 | 0·675 | 5·258 | 11·38 |
| 2 | 21 | 1·432 | 11·198 | 11·34 |
| 3 | 16 | 0·486 | 3·800 | 11·34 |
| 4 | 18 | 2·130 | 16·574 | 11·39 |
| 5 | 19 | 2·135 | 16·588 | 11·40 |
| 6* | 24 | 2·170 | 16·885 | 11·39 |
| 7* | 21 | 2·193 | 17·074 | 11·38 |

Mittel: 11·37 ± 0·01 (+ 0·05).

Versuch 1 bis 7 mit $^1/_2$ norm. $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

Kaliumchlorid. Dampfdruck (berechnet): 3219 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | *KCl* g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 6 | 0·0114 | 8·693 | 0·131 |
| 2 | 4 | 0·0175 | 13·341 | 0·131 |
| 3 | 29 | 0·0216 | 16·412 | 0·131 |
| 4 | 5 | 0·0207 | 15·611 | 0·132 |
| 5 | 27 | 0·0225 | 16·862 | 0·133 |
| 6 | 28 | 0·0243 | 18·342 | 0·132 |
| 7 | 23 | 0·0197 | 14·705 | 0·134 |
| 8* | 27 | 0·0119 | 8·929 | 0·133 |
| 9* | 22 | 0·0191 | 14·672 | 0·130 |
| 10 | 22 | 0·0280 | 20·897 | 0·134 |
| 11 | 21 | 0·0204 | 15·584 | 0·131 |
| 12 | 20 | 0·0205 | 15·598 | 0·131 |

Mittel: 0·132 ± 0·0004 (+ 0·001).

Versuch 1 bis 12 mit $^1/_{50}$ norm. $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

Natriumbromid. Dampfdruck (gemessen): 2666 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | *NaBr* g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 14 | 5·047 | 7·902 | 38·98 |
| 2 | 18 | 5·479 | 8·575 | 38·99 |
| 3 | 19 | 5·253 | 8·224 | 38·98 |
| 4 | 7 | 5·919 | 9·275 | 38·96 |
| 5* | 25 | 3·475 | 5·426 | 39·04 |
| 6* | 22 | 4·803 | 7·498 | 39·05 |

Mittel: 39·00 ± 0·01 (+ 0·12).

Versuch 1 bis 6 mit $^1/_2$ norm. $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

Kaliumbromid. Dampfdruck (berechnet): 2994 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | *KBr* g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 40 | 4·335 | 16·128 | 21·18 |
| 2 | 40 | 4·490 | 16·755 | 21·13 |
| 3 | 40 | 4·287 | 15·957 | 21·18 |
| 4 | 44 | 4·278 | 15·892 | 21·21 |
| 5 | 23 | 4·561 | 16·961 | 21·19 |
| 6* | 48 | 4·274 | 15·917 | 21·17 |
| 7* | 40 | 4·321 | 16·082 | 21·18 |

Mittel: 21·18 ± 0·01 (+ 0·09).

Versuch 1 bis 7 mit $^1/_2$ norm. $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

Natriumjodid. Dampfdruck (gemessen): 1686 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | *NaJ* g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 22 | 6·383 | 4·836 | 56·89 |
| 2 | 12 | 5·693 | 4·322 | 56·84 |
| 3 | 27 | 8·256 | 6·268 | 56·84 |
| 4* | 29 | 6·511 | 4·930 | 56·91 |
| 5* | 24 | 8·057 | 6·105 | 56·89 |
| 6* | 24 | 7·828 | 5·924 | 56·92 |

Mittel: 56·88 ± 0·01 (+ 0·09).

Versuch 1 bis 6 mit 1/1 norm. $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert.

Kaliumjodid. Dampfdruck (gemessen): 1479 mm *Hg*.

| Versuch Nr. | Schütteldauer Std. | *KJ* g | $NH_3$ g | Löslichkeit Proz. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 16 | 10·124 | 5·499 | 64·80 |
| 2 | 16 | 18·243 | 9·888 | 64·85 |
| 3 | 15 | 8·273 | 4·495 | 64·79 |
| 4 | 16 | 16·627 | 9·030 | 64·80 |
| 5* | 19 | 18·646 | 10·087 | 64·89 |
| 6* | 19 | 16·755 | 9·120 | 64·75 |

Mittel: 64·81 ± 0·02 (+ 0·08).

Versuch 1 bis 5 mit 1/1 norm. $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert, Versuch 6 als *KJ* gewogen und titriert.

Die folgenden Tabellen enthalten die gemessenen gewichtsprozentischen und die hieraus berechneten molaren Löslichkeiten. Ihnen sind die entsprechenden Daten der gleichen Salze in Wasser gegenübergestellt.

Löslichkeit in Gramm Salz pro 100 g Lösung.

Flüssiges Ammoniak. −0·1 ± 0·1° C.

| | *Na* | *K* |
|---|---|---|
| *Cl* | 11·37 | 0·132 |
| *Br* | 39·00 | 21·18 |
| *J* | 56·88 | 64·81 |
| $NO_3$ | 56·05 | 9·52 |

Wasser. 0° C.

| | *Na* | *K* |
|---|---|---|
| *Cl* | 26·3 | 21·9 |
| *Br* | 44·3 | 34·8 |
| *J* | 61·2 | 56·2 |
| $NO_3$ | 42·3 | 11·6 |

Löslichkeit in Mol Salz pro 1000 g Lösungsmittel.

Flüssiges Ammoniak. $-0{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1^\circ$ C.

| | *Na* | *K* |
|---|---|---|
| *Cl* | 2·20 | 0·0177 |
| *Br* | 6·21 | 2·26 |
| *J* | 8·80 | 11·09 |
| $NO_3$ | 15·00 | 1·04 |

Wasser. 0° C.

| | *Na* | *K* |
|---|---|---|
| *Cl* | 6·10 | 3·76 |
| *Br* | 7·71 | 4·49 |
| *J* | 10·72 | 7·72 |
| $NO_3$ | 8·62 | 1·30 |

Der Vergleich der Tabellen zeigt, dass die Löslichkeiten in flüssigem Ammoniak wie in Wasser vom Kalium zum Natrium sowie vom Chlor zum Jod ansteigen, wobei dieser Anstieg in Ammoniak aber steiler als in Wasser ist. Besonders fällt die geringe Löslichkeit von Kaliumchlorid auf. Trotzdem übersteigt die Löslichkeit des Kaliumjodids in Ammoniak die in Wasser. Ähnlich nimmt die Löslichkeit von Kaliumnitrat zu Natriumnitrat so stark zu, dass letzteres Salz in Ammoniak ebenfalls leichter löslich ist als in Wasser. Als einziges Salz fügt sich nicht in diese Regelmässigkeit das Natriumjodid, dessen Löslichkeit in Ammoniak kleiner, als die des Kaliumjodids ist. Es scheint jedoch, dass die Löslichkeit von Natriumbromid und Natriumjodid mit steigender Temperatur wächst, die der übrigen aufgeführten Alkalihalogenide aber abnimmt, so dass bei höherer Temperatur vielleicht auch Natriumjodid sich besser einordnet. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass Natriumjodid eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Ammoniaklösung, ähnlich der DIVERschen Flüssigkeit, bilden kann, nicht aber Kaliumjodid

## Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode der Löslichkeitsbestimmung in flüssigem Ammoniak ausgearbeitet und die Löslichkeit der Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide von Natrium und Kalium in diesem Medium bei 0° bestimmt.

---

Für die Zuwendung grösserer Mittel, die die vorliegende Untersuchung ermöglichten, sei auch an dieser Stelle der Wintershall-Aktiengesellschaft, Kassel, der verbindlichste Dank ausgesprochen.

In gleicher Weise möchten wir dem Direktor des hiesigen Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. L. BIRCKENBACH, für seine fördernde Anteilnahme ergebenst danken.

# Über die Vorgänge beim Austausch zwischen Metallatomen und edleren Ionen.

Von

**Otto Erbacher.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 12. 32.)

Der Einfluss der Lokalelemente bei der elektrochemischen Abscheidung von edleren Ionen an einem Metall wird durch quantitative Bestimmung der abgeschiedenen Mengen mit Hilfe radioaktiver „Indicatoren" untersucht. Es ergeben sich hieraus zwei prinzipiell verschiedene Abscheidungsvorgänge.

Taucht man ein Metall in eine Lösung von Ionen ein, denen nach der Spannungsreihe der Metalle ein edleres Eigenpotential zukommt, so wird eine gewisse Menge des Metalls gelöst und dafür durch Entladung der edlen Ionen edleres Metall abgeschieden. Man stellt sich den Abscheidungsvorgang so vor, dass zunächst Atome des unedleren Metalls gelöst und dafür edlere Ionen auf Grund der edleren Abscheidungsspannung entladen werden, wodurch es zur Abscheidung von Spuren des edleren Metalls auf dem unedleren kommt. Dadurch entstehen kurzgeschlossene galvanische Elemente, sogenannte Lokalelemente, die zu einer weiteren Abscheidung der edleren Ionen durch Elektrolyse führen. In dem Masse, wie die Konzentration der edleren Metallionen in der Lösung sinkt und die der unedleren Metallionen steigt, nimmt dabei die ursprüngliche EMK der Lokalelemente ab.

Die Abscheidung von edleren Ionen auf einem Metall (ohne Zuführung von elektrischem Strom) kommt danach in sichtbarer Menge nur dadurch zustande, dass das Metall dauernd mit den (ursprünglich durch Austausch) darauf niedergeschlagenen edleren Metallatomen kurzgeschlossene Lokalelemente bildet.

Zweck dieser Untersuchung war nun, eventuelle quantitative Unterschiede in der Auswirkung dieser Lokalelemente bei verschiedenen Systemen festzustellen. Dabei musste die obige Annahme sichergestellt sein, dass die sichtbare Abscheidung von edleren Ionen auf einem Metall ausschliesslich durch die eben genannten Lokalelemente erfolgt und nicht auch noch durch andere Erscheinungen bewirkt werden kann.

Letztere Frage behandelt der erste der drei Abschnitte, in die diese Arbeit im folgenden gegliedert ist. Es wird dabei ein Einfluss von sogenannten Löslichkeits-Lokalelementen bei der Abscheidung von edleren Ionen auf Metallen festgestellt. Im zweiten Abschnitt sind die Systeme zusammengestellt, bei denen eine Abscheidung einer äusserst geringen, unsichtbaren und gleichbleibenden Menge von edleren Ionen gefunden wurde, und zwar grössenordnungsmässig entsprechend einer einatomaren Belegung der Metallfläche. Im dritten Abschnitt sind die Systeme angeführt, bei denen Abscheidungen in sichtbarer und von Fall zu Fall verschiedener Menge erfolgten.

## I. Abscheidung von edleren Ionen durch Löslichkeits-Lokalelemente.

Als Ursache für die Abscheidung von edleren Ionen auf Metallen in sichtbarer Menge konnte ausser den bekannten Lokalelementen noch folgende Erscheinung in Frage kommen.

v. Hevesy und Mitarbeiter[1]) haben das Verhalten von Blei in einer Bleisalzlösung untersucht und dabei einen Austausch von Atomen und Ionen entsprechend einer grossen Reihe von Atomschichten festgestellt. Sie kamen durch diesen Befund zu dem wohl zwingenden Schluss, dass es sich hier um keinen reinen kinetischen Austausch (bei völligem thermodynamischem Gleichgewicht) handelt, sondern, dass die Bleioberfläche hinsichtlich ihrer Löslichkeit ungleichmässig ist; das Metall geht an besonders reaktionsfähigen Stellen in Lösung und die äquivalente Metallmenge scheidet sich an anderen Stellen aus.

Diese „Lokalströme“ sind also gewissermassen die Auswirkung einer zweiten Art von Lokalelementen, die nur auf der verschiedenen Löslichkeit einzelner Stellen ein und desselben Metalls beruhen und die ich deshalb zum Unterschied von den oben genannten Lokalelementen „Löslichkeits-Lokalelemente“ nennen möchte.

Solche Löslichkeits-Lokalelemente könnten nun auch bei der Abscheidung von edleren Ionen auf Metallen neben den normalen Lokalelementen eine Rolle spielen und so zu einer Gesamtwirkung Anlass geben, die die gesuchte Auswirkung der normalen Lokalelemente allein nicht mehr erkennen lässt. Eine Entscheidung in dieser Frage war dann möglich, wenn sich im Gegensatz zu den normalen Lokalelementen das Auftreten der Löslichkeits-Lokalelemente durch Vorbehandlung des Metalls im Lösungsmittel, wenn nicht ganz beseitigen,

[1]) G. v. Hevesy, Physikal. Z. **16**, 52. 1915. G. v. Hevesy und M. Biltz, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 271. 1929.

so doch vermindern lässt. Dies musste dann in einer entsprechend verminderten Abscheidung des edleren Ions zum Ausdruck kommen.

Ausführung der Versuche. Eine genaue Angabe einiger Arbeitsbedingungen ist hier notwendig, da diese zusammen mit den Abscheidungsergebnissen die Grundlage für die in der folgenden Arbeit enthaltenen Berechnungen bilden. Alle in dieser Arbeit ausgeführten Abscheidungen erfolgten, wo nicht anders angegeben, auf Metallblechen von $8 \times 8$ mm Grösse und 0·05 mm Dicke mit einem 2 mm breiten Stiel[1], die einschliesslich 2 mm des Stiels in 1·50 cm³ Lösung eintauchten und darin gedreht wurden (6 Umdrehungen in der Minute). Die gesamte in die Lösung eintauchende Metallfläche betrug demnach immer ausgemessen 1·377 cm². Die Oberfläche jeden Metalls (ausser Blei) wurde kurz vor dem Versuch durch 15 maliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 00000 blank gemacht. Bei Bedarf wurde durch die Lösung 45 Minuten lang vor Eintauchen des Metalls und während der Abscheidung ein Gasstrom geleitet, wobei das Gas auch den die Lösung umgebenden, mit einer Haube abgeschlossenen Raum erfüllte[2]. Die Dauer der Abscheidung betrug, wo nicht anders angegeben, 120 Minuten, eine Zeitdauer, die zur Einstellung des Gleichgewichtszustands genügte, wie entsprechende Kontrollversuche ergaben.

Um bei den einzelnen Systemen eine eventuell auch äusserst geringfügige Abscheidung der gelösten edleren Ionen feststellen zu können, wurde bei den Untersuchungen meist eine Mischung eines inaktiven Elements mit einer radioaktiven isotopen Atomart als „Indicator" oder ein Radioelement allein verwendet. Durch die Radioaktivität dieser Atomarten wird eine bequeme Feststellung von äusserst geringen Substanzmengen ermöglicht, die weit ausserhalb der durch gewöhnliche analytische Methoden möglichen Nachweisbarkeit liegen. Auf Einzelheiten dieser Untersuchungsart kann hier nicht eingegangen werden, sie finden sich in den bekannten Lehrbüchern der Radioaktivität.

Bei sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Systemen war das den abzuscheidenden Kationen entsprechende Eigenpotential edler als das Eigenpotential des festen Metalls gegenüber der Lösung. Den Potentialverhältnissen entsprechend musste also immer eine elektrochemische Abscheidung erfolgen.

---

[1]) Die Ausmasse der Metallbleche wurden mit Hilfe einer Stanze immer genau reproduziert. [2]) Vgl. O. ERBACHER, Z. physikal. Ch. (A) **156**, **146**. **1931**.

Die für die Arbeit notwendigen Messungen von Eigenpotentialen Metall | Lösung wurden in den Grössenverhältnissen der Abscheidungen auf eine schon beschriebene Weise durchgeführt[1]). Weitere Angaben finden sich, wo nötig, bei den einzelnen untersuchten Systemen selbst.

**1. Abscheidung von Wismut auf Nickel in 0·1 norm. Salzsäure bei 79°.**

Dieses System entspricht den Arbeitsbedingungen, unter denen die vollständige Abscheidung des Wismutisotops Radium E möglich ist[2]). Für die Abscheidungen wurde Reinnickelblech von Dr. Geitners Argentanfabrik verwendet. Zur Wismutchloridlösung wurde als Indicator reines *Th* C-Chlorid[3]) zugesetzt. Das Volumen der Lösung wurde durch zeitweises Nachtropfen von destilliertem Wasser konstant gehalten. Da Wismut in lufthaltiger Salzsäure löslich ist, wurde das Nickelblech nach Herausnahme aus der Lösung nicht gewaschen, sondern die anhaftende Lösung, deren Menge zu 0·15 % bestimmt wurde, zur Restlösung gerechnet.

Das Ergebnis der Versuche ist in Tabelle 1 enthalten. Dabei gibt die zweite Spalte die Zeitdauer an, wie lange das Nickelblech in 0·1 norm. Salzsäure bei 79° zur Vorbehandlung vor dem Eintauchen in die Wismutlösung gedreht wurde. In der dritten Spalte ist die Nickel-

Tabelle 1. Abscheidung von Wismut auf Nickel. Nach Vorbehandlung des Nickels erreichen die abgeschiedenen Mengen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Vorbehandlung des *Ni* in Min. | mg *Ni* in Lösung | mg *Bi* in Lösung | % *Bi* abgeschieden | mg *Bi* abgeschieden |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | $9·9 \cdot 10^{-3}$ | 97·2 | $9·63 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | — | $1 \cdot 10^{-1}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | 100 | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | — | $1 \cdot 10^{-1}$ | $5·3 \cdot 10^{-2}$ | 34·3 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | — | — | $3·00 \cdot 10^{-1}$ [4]) | 98·7 | $2·96 \cdot 10^{-1}$ |
| 5 | 43 | $2 \cdot 10^{-1}$ | $1·98 \cdot 10^{-3}$ | 58·7 | $1·16 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 10 | $2 \cdot 10^{-1}$ | $9·90 \cdot 10^{-3}$ | 8·29 | $0·821 \cdot 10^{-3}$ |
| 7 | 45 | $2 \cdot 10^{-1}$ | $1·04 \cdot 10^{-2}$ | 9·96 | $1·04 \cdot 10^{-3}$ |
| 8 | 60 | $2 \cdot 10^{-1}$ | $9·89 \cdot 10^{-2}$ [4]) | 0·79 | $0·780 \cdot 10^{-3}$ |
| 9 | 63 | $2 \cdot 10^{-1}$ | $7·50 \cdot 10^{-1}$ [4]) | 0·192 | $1·44 \cdot 10^{-3}$ |

[1]) O. Erbacher, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 135. 1931. [2]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. Physik **51**, 316. 1928. [3]) Vgl. O. Erbacher, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 148. 1931. [4]) Wegen der beschränkten Löslichkeit von $BiCl_3$ in verdünnter $HCl$ wurden, um mehr *Bi* in Lösung zu erhalten, die Versuche Nr. 4 und 8 mit 0·2 norm. $HCl$ und Nr. 9 mit 0·5 norm. $HCl$ durchgeführt.

menge angegeben, die vorher zur Wismutlösung zur Vermeidung eventuell anfangs auftretender Konzentrationselemente zugegeben wurde.

Das Ergebnis der in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsreihe ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert. Vor allem zeigt sich ein grosser Unterschied in den abgeschiedenen Wismutmengen bei den Versuchen Nr. 1 bis 4 gegenüber den Versuchen Nr. 5 bis 9. Wenn das Nickelblech vor der Abscheidung in dem Lösungsmittel vorbehandelt war, wurde bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eine viel geringere Wismutmenge abgeschieden, als ohne vorausgehende Vorbehandlung des Nickels. Dieser Befund darf als Beweis dafür angesehen werden, dass, wie v. Hevesy bei Blei festgestellt hat, auch bei Nickel die oben definierten Löslichkeits-Lokalelemente auftreten, dass weiterhin diese Lokalelemente nicht nur beim Austausch von Atomen und Ionen ein und desselben Metalls (v. Hevesy), sondern auch bei der Abscheidung edlerer Ionen eine Rolle spielen können. Schliesslich wird bewiesen, dass eine Beeinflussung dieser Lokalelemente durch Vorbehandlung des Metalls mit dem Lösungsmittel möglich ist.

Das andere bemerkenswerte Ergebnis der obigen Versuchsreihe besteht darin, dass, unabhängig von der in der Lösung befindlichen Wismutmenge, auf dem Nickel nach Vorbehandlung nur mehr eine äusserst geringe unsichtbare Wismutmenge abgeschieden wird, und zwar, wie an anderer Stelle (siehe folgende Arbeit) noch gezeigt werden wird, grössenordnungsmässig entsprechend einer einatomaren Belegung. Auf diesen Punkt soll jedoch erst später eingegangen werden.

Bei der weiteren Untersuchung eventueller quantitativer Unterschiede in der Auswirkung normaler Lokalelemente wurden die oben gemachten Erfahrungen berücksichtigt, indem einerseits zur Vermeidung der hier festgestellten Löslichkeits-Lokalelemente das Metall vor der Abscheidung des edleren Ions mit dem entsprechenden Lösungsmittel vorbehandelt wurde, andererseits zur Vermeidung eventueller anfänglicher Konzentrationselemente schon vorher zur Lösung eine dem Gleichgewicht nahekommende Menge von Ionen des Metalls neben den edleren Ionen zugegeben wurde.

### II. Abscheidung von edleren Ionen in unsichtbarer Menge.

Im folgenden sind weitere Systeme angeführt, bei denen unter Vermeidung von Löslichkeits-Lokalelementen wie bei System 1 nur eine äusserst geringe unsichtbare Menge von edleren Ionen abgeschieden wird.

### 2. Abscheidung von Wismut auf Nickel in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Als Indicator für das Wismut diente wiederum reines *Th C*. Während bei System 1 der Luftsauerstoff durch die erhöhte Temperatur ausgeschaltet wurde, wurde das hier durch einen mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschenen Stickstoffstrom erreicht. Zur Vorbehandlung wurde jedes Nickelblech 10 Minuten in 12%iger Salzsäure unter Stickstoffdurchperlen gedreht. Zur Wismutlösung wurden vor der Abscheidung immer 0·3 mg Nickel als Chlorid zugegeben. Nach der Abscheidung wurde das Nickelblech im Stickstoffstrom aus der Lösung genommen und wie bei System 1 das Blech nicht gewaschen, sondern die anhaftende Lösung, deren Menge zu 0·15% bestimmt wurde, zur Restlösung gerechnet.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Abscheidung von Wismut auf Nickel. Die abgeschiedenen Mengen erreichen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | mg Wismut in Lösung | % Wismut abgeschieden | mg Wismut abgeschieden | Nr. | mg Wismut in Lösung | % Wismut abgeschieden | mg Wismut abgeschieden |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2·35 · $10^{-8}$ | 94·4 | 2·22 · $10^{-8}$ | 15 | 3·0 · $10^{-3}$ | 25·84 | 7·75 · $10^{-4}$ |
| 2 | 1·95 · $10^{-8}$ | 96·87 | 1·89 · $10^{-8}$ | 16 | 3·0 · $10^{-3}$ | 29·53 | 8·86 · $10^{-4}$ |
| 3 | 3·0 · $10^{-4}$ | 84·4 | 2·53 · $10^{-4}$ | 17 | 9·9 · $10^{-3}$ | 10·00 | 0·990 · $10^{-3}$ |
| 4 | 7·3 · $10^{-4}$ | 69·56 | 5·08 · $10^{-4}$ | 18 | 9·9 · $10^{-3}$ | 10·02 | 0·992 · $10^{-3}$ |
| 5 | 1·0 · $10^{-3}$ | 72·2 | 7·22 · $10^{-4}$ | 19 | 9·9 · $10^{-3}$ | 10·75 | 1·063 · $10^{-3}$ |
| 6 | 2·0 · $10^{-3}$ | 37·80 | 7·56 · $10^{-4}$ | 20 | 9·9 · $10^{-3}$ | 10·37 | 1·027 · $10^{-3}$ |
| 7 | 2·0 · $10^{-3}$ | 39·90 | 7·98 · $10^{-4}$ | 21 | 1·5 · $10^{-2}$ | 7·59 | 1·139 · $10^{-3}$ |
| 8 | 2·0 · $10^{-3}$ | 47·1 | 9·42 · $10^{-4}$ | 22 | 2·5 · $10^{-2}$ | 4·75 | 1·187 · $10^{-3}$ |
| 9 | 2·0 · $10^{-3}$ | 40·83 | 8·17 · $10^{-4}$ | 23 | 3·0 · $10^{-2}$ | 3·11 | 0·933 · $10^{-3}$ |
| 10 | 2·0 · $10^{-3}$ | 37·12 | 7·42 · $10^{-4}$ | 24 | 4·0 · $10^{-2}$ | 2·55 | 1·061 · $10^{-3}$ |
| 11 | 2·0 · $10^{-3}$ | 29·17 | 5·83 · $10^{-4}$ | 25 | 6·0 · $10^{-2}$ | 1·66 | 0·997 · $10^{-3}$ |
| 12 | 2·0 · $10^{-3}$ | 42·62 | 8·52 · $10^{-4}$ | 26 | 7·5 · $10^{-2}$ | 1·68 | 1·176 · $10^{-3}$ |
| 13 | 2·0 · $10^{-3}$ | 32·96 | 6·59 · $10^{-4}$ | 27 | 9·0 · $10^{-2}$ | 1·28 | 1·148 · $10^{-3}$ |
| 14 | 2·0 · $10^{-3}$ | 42·07 | 8·41 · $10^{-4}$ | | | | |

### 3. Abscheidung von Polonium auf Gold in normaler Salzsäure + 0·9 mol. Thioharnstofflösung bei 20°.

Dieses System gibt die Arbeitsbedingungen wieder, unter denen die elektrochemische Abscheidung von Polonium ohne Radium D und Radium E auf einem Edelmetall möglich ist[1]).

[1]) O. Erbacher, Naturw. **20**, 391. 1932.

Als Gold wurde Feingold von Heraeus benutzt. Das verwendete Polonium war chemisch und radioaktiv rein[1]). Die Mengenangabe erfolgt in Gewichtseinheiten, entsprechend der aus Halbwertszeiten und Atomgewichten berechneten Beziehung: 1 mg Radium-Strahlenäquivalent Polonium $= 2{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$ mg Gewicht.

Das Goldblech wurde sofort nach der Herausnahme aus der Lösung mit destilliertem Wasser abgespritzt. Eine Rücklösung von abgeschiedenem Polonium tritt hierbei, wie besonders festgestellt wurde, nicht ein[2]).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Abscheidung von Polonium auf Gold. Die abgeschiedenen Mengen erreichen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Abscheidungsdauer in Stdn. | mg Polonium in Lösung | % Polonium abgeschieden | mg Polonium abgeschieden |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3·0 | $8{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$ | 93·2 | $7{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | 4·0 | $8{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$ | 97·0 | $7{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | 4·5 | $1{\cdot}107 \cdot 10^{-3}$ | 68·5 | $0{\cdot}757 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 14·6 | $2{\cdot}317 \cdot 10^{-3}$ | 39·15 | $0{\cdot}907 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 2·75 | $3{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$ | 22·87 | $0{\cdot}786 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | 4·6 | $4{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$ | 18·77 | $0{\cdot}795 \cdot 10^{-3}$ |

Ein Einfluss von Löslichkeits-Lokalelementen hat sich hier nicht gezeigt. Denn, obwohl nur bei Versuch Nr. 6 das Goldblech vor der Abscheidung in der salzsauren Thioharnstofflösung vorbehandelt wurde (52 Minuten gedreht), und nur bei Nr. 5 und 6 die der Gleichgewichtsmenge entsprechende Goldmenge in der Poloniumlösung bereits vorher gelöst war, zeigte sich im Ergebnis gegenüber den anderen Versuchen keine Abweichung.

### 4. Abscheidung von Wismut auf Platin in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20°.

Als Platin wurde Platinblech von Heraeus benutzt. Als Indicator für das Wismut diente reines Thorium C. Das benutzte Wasserstoffgas wurde mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen. Zur Vorbehandlung wurde das Platinblech 45 Minuten in 12%iger Salzsäure unter Wasserstoffdurchperlen gedreht. Nach erfolgter Abscheidung wurde das Platinblech im Wasserstoffstrom aus der Lösung genommen. E

1) O. Erbacher, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 139. 1931. 2) O. Erbacher, Naturw., loc. cit.

wurde nicht gewaschen, sondern die anhaftende Lösung wurde zur Restlösung gerechnet.

Die Versuchsergebnisse gibt Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4.

Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem Platin. Die abgeschiedenen Mengen erreichen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | mg Wismut in Lösung | % Wismut abgeschieden | mg Wismut abgeschieden |
|---|---|---|---|
| 1 | 8·1 · $10^{-4}$ | 70·30 | 5·69 · $10^{-4}$ |
| 2 | 8·1 · $10^{-4}$ | 85·70 | 6·94 · $10^{-4}$ |
| 3 | 1·5 · $10^{-3}$ | 54·75 | 8·21 · $10^{-4}$ |
| 4 | 1·5 · $10^{-3}$ | 53·65 | 8·05 · $10^{-4}$ |
| 5 | 7·5 · $10^{-3}$ | 12·40 | 9·30 · $10^{-4}$ |
| 6 | 7·5 · $10^{-3}$ | 11·99 | 8·99 · $10^{-4}$ |
| 7 | 7·5 · $10^{-2}$ | 1·28 | 9·59 · $10^{-4}$ |

Ein Einfluss von Löslichkeits-Lokalelementen wurde hier ebenfalls nicht beobachtet (bei Versuch Nr. 3 und 7 war das Platinblech nicht durch vorausgehende Wasserstoffbeladung vorbehandelt worden).

**5. Abscheidung von Blei auf Platin in 0·1 norm. Kalilauge im Wasserstoffstrom bei 20°[1]).**

Als Indicator für das Blei wurde Thorium B benutzt, das durch Exposition eines negativ geladenen Platinbleches in einer Thoriumemanationsatmosphäre über einem hochemanierenden Radiothor-Eisenoxydpulver hergestellt wurde[2]). Das Thorium B und das Blei wurden als Chloride in der Lauge gelöst. Vom Exponieren oder aus der benutzten Säure herrührende Verunreinigungen, die in der Lauge einen Niederschlag bilden, müssen vor der Abscheidung entfernt werden. Sie würden am Platinblech beim Drehen in der Lösung haften bleiben und je nach der vorhandenen Menge zur Mitabscheidung eines kleineren oder grösseren Betrags des gelösten Blei + Thorium B Veranlassung geben.

Zur Vorbehandlung wurde das Platinblech 45 Minuten in 0·1 norm. Kalilauge unter Stickstoffdurchperlen gedreht. Die Herausnahme des Bleches aus der Lösung geschah im Stickstoffstrom. An Stelle des Waschens wurde die anhaftende Lösung zur Restlösung gerechnet.

Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 5.

[1]) O. Erbacher, Naturw., loc. cit. [2]) O. Erbacher, K. Philipp und K. Donat, Physikal. Z. **30**, 913. 1929.

Tabelle 5.

Abscheidung von Blei auf wasserstoffbeladenem Platin. Die abgeschiedenen Mengen erreichen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Abscheidungs-dauer in Stdn. | mg Blei in Lösung | % Blei abgeschieden | mg Blei abgeschieden |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 15·1 | 4·99 · $10^{-4}$ | 67·4 | 3·36 · $10^{-4}$ |
| 2 | 15·0 | 4·535 · $10^{-4}$ | 75·6 | 3·43 · $10^{-4}$ |
| 3 | 15·2 | 3·98 · $10^{-4}$ | 75·43 | 3·00 · $10^{-4}$ |
| 4 | 3·9 | 7·50 · $10^{-2}$ | 1·596 | 1·197 · $10^{-3}$ |
| 5 | 15·3 | 7·369 · $10^{-2}$ | 1·675 | 1·235 · $10^{-3}$ |

**6. Abscheidung von Blei auf Platin in 3·5 norm. Kalilauge im Wasserstoffstrom bei 20°.**

Hinsichtlich der Ausführung der Versuche gilt genau dasselbe, wie beim System 5 beschrieben. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Abscheidung von Blei auf wasserstoffbeladenem Platin. Die abgeschiedenen Mengen erreichen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Abscheidungs-dauer in Stdn. | mg Blei in Lösung | % Blei abgeschieden | mg Blei abgeschieden |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 12·1 | 5·83 · $10^{-3}$ | 16·53 | 0·964 · $10^{-3}$ |
| 2 | 12·5 | 7·306 · $10^{-2}$ | 1·70 | 1·242 · $10^{-3}$ |

Auch hier ist kein Einfluss von Löslichkeits-Lokalelementen zu bemerken, da nur bei Versuch Nr. 2 das Platinblech durch vorausgehende Wasserstoffbeladung vorbehandelt war.

**7. Abscheidung von Polonium auf Platin in 0·1 norm. Salzsäure bei 20°.**

Die Platinbleche wurden nach der Abscheidung unter Abstreifen des Randes am Gläschen aus der Lösung gezogen, so dass praktisch keine Lösung haften blieb. Die Ergebnisse der Abscheidungen sind in der Tabelle 7a zusammengestellt.

Die in diesen Fällen erfolgte Abscheidung der angegebenen Poloniummengen auf dem Platin war nicht ohne weiteres verständlich, weil hier trotz der günstigen Potentialverhältnisse eine merkbare elektrochemische Abscheidung wegen der ungemein geringen Löslichkeit des Platins in 0·1 norm. Salzsäure gar nicht möglich erschien. Dass hier eine andere Ursache als die Potentialverhältnisse von Platin und

Tabelle 7a.

Abscheidung von Polonium auf geschmirgeltem Platin.
Die abgeschiedenen Mengen erreichen einen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Abscheidungsfläche des Platins in $cm^2$ | Volumen der Lösung in $cm^3$ | Abscheidungsdauer in Stdn. | mg Polonium in Lösung | % Polonium abgeschieden | mg Polonium abgeschieden | Abgeschiedene Poloniummenge auf 1·377 $cm^2$ Platin umgerechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1·377 | 1·5 | 2·0 | 1·41 · $10^{-5}$ | 37·3 | 5·26 · $10^{-6}$ | 5·26 · $10^{-6}$ |
| 2 | 1·377 | 1·5 | 2·0 | 3·94 · $10^{-3}$ | 16·6 | 0·654 · $10^{-3}$ | 0·654 · $10^{-3}$ |
| 3 | 0·083 | 0·3 | 2·8 | 3·32 · $10^{-3}$ | 1·35 | 4·48 · $10^{-5}$ | 0·743 · $10^{-3}$ |

Polonium für die Abscheidung massgebend sein muss, zeigte eine Versuchsreihe von Abscheidungen von Polonium auf Platinblechen, die nicht geschmirgelt, sondern geglüht waren. Hier kann von einer Abscheidung auf Grund der Potentialverhältnisse nicht gesprochen werden, da das Eigenpotential von geglühtem Platin in 0·1 norm. Salzsäure bei 20° dauernd edler als das Eigenpotential von Polonium gefunden wird[1]). Trotzdem erfolgte auch in diesen Fällen eine Abscheidung von Polonium auf dem Platin zu bemerkenswerten Beträgen, wie Tabelle 7b zeigt.

Tabelle 7b. Abscheidung von Polonium auf geglühtem Platin.

| Nr. | Abscheidungsdauer in Stdn. | mg Polonium in Lösung | % Polonium abgeschieden | mg Polonium abgeschieden |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1·2 | 2·28 · $10^{-7}$ | 39·6 | 9·05 · $10^{-8}$ |
| 2 | 0·5 | 4·48 · $10^{-6}$ | 17·0 | 7·61 · $10^{-7}$ |
| 3 | 1·0 | 4·48 · $10^{-6}$ | 25·0 | 1·12 · $10^{-6}$ |
| 4 | 14·0 | 3·99 · $10^{-5}$ | 73·6 | 2·94 · $10^{-5}$ |
| 5 | 1·0 | 9·80 · $10^{-5}$ | 22·2 | 2·17 · $10^{-5}$ |
| 6 | 1·0 | 2·02 · $10^{-4}$ | 21·4 | 4·32 · $10^{-5}$ |

Der Grund für die elektrochemische Abscheidung von Polonium auf Platin in 0·1 norm. Salzsäure ist in einer Beladung des Platins mit Wasserstoff zu suchen. Durch die $\alpha$-Strahlung des Poloniums wird nämlich dauernd eine Zersetzung des Wassers in Sauerstoff und Ozon einerseits und in Wasserstoff andererseits bewirkt. Die Wasserstoffbeladung kommt nun dadurch zustande, dass der Sauerstoff durch die Bildung von Ozon in Unterschuss gerät und besonders weiterhin,

[1]) O. Erbacher, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 135. 1931.

im Gegensatz zum Wasserstoff, vom Platin mit grosser Trägheit aufgenommen wird[1]). Es handelt sich hier also in gleicher Weise um eine elektrochemische Abscheidung auf wasserstoffbeladenem Platin, wie bei den Systemen 4, 5 und 6 sowie 10 und 11, nur mit dem Unterschied, dass der Wasserstoffdruck nicht 1 Atm. beträgt, sondern sehr gering ist[2]). Dies wirkt sich darin aus, dass das Potential des Platins durch diese Wasserstoffbeladung viel weniger unedel wird, als bei den fünf zuletzt genannten Systemen.

Der Unterschied in den maximal abgeschiedenen Poloniummengen beim geschmirgelten Platin (Tabelle 7a) und beim blanken Platin (Tabelle 7b) ist durch die verschiedene Grösse der für Wasserstoff aktiven Flächen bedingt. Auf diesen Punkt wird an anderer Stelle noch näher eingegangen.

**8. Abscheidung von Polonium auf Gold in 0·1 norm. Salzsäure bei 20°.**

Für eine elektrochemische Abscheidung von Polonium auf Gold[3]) würden die Potentialverhältnisse ebenso günstig wie beim System 7 liegen, doch wie dort, ist sie auch hier wegen der ungemein geringen Löslichkeit des Goldes in 0·1 norm. Salzsäure nicht möglich. Es war nun die Frage, ob, wie beim Platin, infolge der Wasserzersetzung durch die Strahlung des Poloniums auch eine genügende Wasserstoffbeladung des Goldes eintritt, um eine elektrochemische Abscheidung des Poloniums zu bewirken.

Die Ergebnisse der ausgeführten Abscheidungen auf Gold sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Das Goldblech wurde bei Versuch Nr. 1 nach Herausnahme aus der Lösung gewaschen, bei Versuch Nr. 2 unter Abstreifen des Randes aus der Lösung genommen, so dass praktisch keine Lösung haften blieb.

Tabelle 8.
Abscheidung von Polonium auf Gold. Ionenadsorption.

| Nr. | Abscheidungsdauer in Stdn. | mg Polonium in Lösung | % Polonium abgeschieden | mg Polonium abgeschieden |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3·0 | $3{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$ | 1·08 | $4{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$ |
| 2 | 2·0 | $3{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$ | 0·39 | $1{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$ |

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl., S. 205ff., Barth Leipzig 1923. [2]) In gleicher Weise erfolgt aus einer (filtrierten) Lösung in 0·1 norm. Kalilauge die Abscheidung des Bleiisotops Thorium B auf einem geschmirgelten Platinblech. [3]) Das Gold wurde geschmirgelt, kurze Zeit mit heisser konzentrierter Schwefelsäure behandelt und gewaschen.

Bei einem Vergleich mit Tabelle 7a sieht man, dass die maximal auf dem Gold abgeschiedene Poloniummenge etwa 60 mal kleiner ist, als die auf dem Platin abgeschiedene Menge. Und da die auf dem Gold in Abhängigkeit von der vorhandenen Poloniummenge abgeschiedenen Mengen, wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird, die gleichen sind, wie die infolge der Adsorption der Ionen am Metall abgeschiedenen Mengen, kann hier von einer merkbaren elektrochemischen Abscheidung nicht gesprochen werden. Im Gegensatz zum Platin ist also unter sonst gleichen Bedingungen beim Gold keine elektrochemisch wirksame Wasserstoffbeladung erfolgt. Dieser Unterschied in der elektrochemischen Wirksamkeit bei Wasserstoffbeladung der beiden Metalle unter geringem Wasserstoffdruck ist qualitativ derselbe, wie er bei Beladung mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck bereits bekannt ist. Es sei daran erinnert, dass die Einstellung des Wasserstoffpotentials, die bei Platin ohne weiteres erzielt werden kann, bei Verwendung von Gold auf grosse Schwierigkeiten stösst.

**9. Abscheidung von Polonium auf Silber in 0·1 norm. Salpetersäure bei 20°.**

Als Silber wurde Feinsilber von der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt verwendet.

Ein Silberblech wurde zur Vermeidung von Löslichkeits-Lokalelementen 1 Stunde in 0·1 norm. Salpetersäure gedreht, dann in 0·75 $cm^3$ 0·1 norm. Salpetersäure gegeben, in der bereits annähernd die Gleichgewichtsmenge von Silberionen und $1·81 \cdot 10^{-3}$ mg (Gewicht) reines Polonium gelöst waren. Nach 4 Stunden Drehen in der Lösung wurde das Blech herausgenommen und mit destilliertem Wasser gewaschen. Auf einer Fläche von 0·708 $cm^2$ waren 22·3 % des Poloniums, das ist $4·03 \cdot 10^{-4}$ mg Polonium, abgeschieden. Umgerechnet auf 1·377 $cm^2$ Fläche ergibt sich eine Abscheidung von $0·784 \cdot 10^{-3}$ mg Polonium.

Das Ergebnis der Abscheidungen bei den in diesem Abschnitt behandelten Systemen 2 bis 9 ist also das gleiche wie beim System 1 im Abschn. I, wo eine Auswirkung von Löslichkeits-Lokalelementen durch Vorbehandlung des Metalls in dem Lösungsmittel vermieden wurde: Es erfolgt immer eine elektrochemische Abscheidung von nur äusserst geringen unsichtbaren Mengen der edleren Ionen, und zwar, unabhängig von den gelösten Mengen, grössenordnungsmässig entsprechend einer einatomaren Belegung des Metalls.

Im folgenden Abschn. III werden nun Systeme angeführt, bei denen die Abscheidung der edleren Ionen in sichtbarer Menge erfolgt, und zwar in Abhängigkeit von der gelösten Menge.

## III. Abscheidung von edleren Ionen in sichtbarer Menge.

### 10. Abscheidung von Polonium auf Platin in 0·1 norm. Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° [1]).

Zur Sättigung der Poloniumlösungen mit Wasserstoff wurde hier wegen der Kostbarkeit der Präparate der Gasstrom nicht durch, sondern dauernd über die Lösung geleitet [1]). Nach Herausnahme aus der Lösung wurde das Platinblech mit destilliertem Wasser gewaschen.

Tabelle 9. Abscheidung von Polonium auf wasserstoffbeladenem Platin. Die abgeschiedenen Mengen erreichen keinen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Abscheidungsfläche des Platins in $cm^2$ | Volumen der Lösung in $cm^3$ | Abscheidungsdauer in Stdn. | mg Polonium in Lösung | % Polonium abgeschieden | mg Polonium abgeschieden | Abgeschiedene Poloniummenge auf 1·377 $cm^2$ Platin umgerechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1·377 | 1·5 | 3·0 | $3·43 \cdot 10^{-3}$ | 98·2 | $3·37 \cdot 10^{-3}$ | $3·37 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 1·377 | 1·5 | 4·2 | $3·57 \cdot 10^{-3}$ | 92·5 | $3·30 \cdot 10^{-3}$ | $3·30 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 0·196 | 0·5 | 6·2 | $3·96 \cdot 10^{-3}$ | 63·9 | $2·53 \cdot 10^{-3}$ | $1·78 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | 0·196 | 0·5 | 8·2 | $3·20 \cdot 10^{-3}$ | 96·0 | $3·07 \cdot 10^{-3}$ | $2·16 \cdot 10^{-2}$ |
| 5 | 0·160 | 0·5 | 14·5 | $3·72 \cdot 10^{-3}$ | 94·1 | $3·50 \cdot 10^{-3}$ | $3·01 \cdot 10^{-2}$ |
| 6 | 0·160 | 0·5 | 13·6 | $4·02 \cdot 10^{-3}$ | 59·9 | $2·41 \cdot 10^{-3}$ | $2·16 \cdot 10^{-2}$ |

Löslichkeits-Lokalelemente spielen hier wie beim System 4 keine Rolle. Beim Versuch Nr. 6 war das Platinblech durch 2·5 Stunden langes Drehen in wasserstoffgesättigter 0·1 norm. Salzsäure vorbehandelt worden.

Es sei hier noch besonders betont, dass das System 10 bis auf die Ungleichheit im Wasserstoffdruck völlig identisch mit System 7 ist. Trotzdem zeigt sich bei beiden Systemen ein prinzipieller Unterschied in der Beziehung zwischen abgeschiedener und gelöster Menge.

### 11. Abscheidung von Polonium auf Platin in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° [2]).

Die Abscheidungen geschahen wie bei System 10, nur wurde das Platin nach der Abscheidung nicht gewaschen, sondern unter Ab-

[1]) O. Erbacher, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 142. 1931. Naturw., loc. cit.
[2]) O. Erbacher, Naturw., loc. cit.

streifen des Randes am Gläschen aus der Lösung gezogen, so dass praktisch keine Lösung haften blieb. Eine Vorbehandlung des Platins wurde hier nicht vorgenommen, da bei wasserstoffbeladenem Platin das Auftreten von Löslichkeits-Lokalelementen bisher niemals beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse der Abscheidungen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10. Abscheidung von Polonium auf wasserstoffbeladenem Platin. Die abgeschiedenen Mengen erreichen keinen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Abscheidungsfläche des Platins in $cm^2$ | Volumen der Lösung in $cm^3$ | Abscheidungsdauer in Stdn. | mg Polonium in Lösung | % Polonium abgeschieden | mg Polonium abgeschieden | Abgeschiedene Poloniummenge in mg auf 1·377 $cm^2$ Platin umgerechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1·377 | 1·5 | 15·0 | $1·89 \cdot 10^{-3}$ | 100 | $1·89 \cdot 10^{-3}$ | $1·89 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | 1·377 | 1·5 | 3·0 | $1·97 \cdot 10^{-3}$ | 88·7 | $1·75 \cdot 10^{-3}$ | $1·75 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | 1·377 | 1·5 | 2·8 | $3·61 \cdot 10^{-3}$ | 98·5 | $3·56 \cdot 10^{-3}$ | $3·56 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | 1·377 | 1·5 | 3·0 | $4·06 \cdot 10^{-3}$ | 99·3 | $4·03 \cdot 10^{-3}$ | $4·03 \cdot 10^{-3}$ |
| 5 | 0·0707 | 0·3 | 14·0 | $4·90 \cdot 10^{-3}$ | 97·9 | $4·80 \cdot 10^{-3}$ [1] | $9·32 \cdot 10^{-2}$ |

**12. Abscheidung von Gold auf Silber in 0·1 norm. Salzsäure bei 20°.**

Hier wurde immer das gesamte gelöste Gold (etwa 6 mg) auf dem Silberblech niedergeschlagen, gleichgültig, ob letzteres zur Vermeidung von Löslichkeits-Lokalelementen in der Säure vorbehandelt wurde und in der Lösung neben dem Gold bereits die Gleichgewichtsmenge von Silber gelöst war.

**13. Abscheidung von Platin auf Silber in 0·1 norm. Salzsäure bei 20°.**

Bei diesem System erfolgte stets eine Abscheidung von etwa 50 % des gelösten Platins (etwa 4 mg), ohne dass sich ein Einfluss der Vorbehandlung des Silberbleches in der Säure bzw. der Anwesenheit der Gleichgewichtsmenge von Silberionen in der Lösung zeigte.

**14. Abscheidung von Platin auf Silber in 12%iger Salzsäure bei 20°.**

Die Ergebnisse bei diesem System waren dieselben wie bei System 13, nur waren die abgeschiedenen Mengen viel kleiner (0·1 mg Platin).

[1]) Hier liegt eine selten starke Konzentrierung von Polonium vor. Die Menge entspricht, bezogen auf die ausgemessene Fläche, einer Schichtdicke von 300 Atomen Polonium.

**15. Abscheidung von Wismut auf Blei in 0·1 norm. Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.**

Als Blei wurde „Blei Kahlbaum zur Analyse" verwendet. Vor den Abscheidungen wurde die Oberfläche durch Abschaben mit einem Stahldreikant blank gemacht. Zur Wismutchloridlösung wurde als Indicator reines Thorium C-Chlorid zugesetzt. Das Bleiblech wurde nach Herausnahme aus der Lösung nicht gewaschen, sonden die anhaftende Lösung, deren Menge zu 0·15% bestimmt wurde, zur Restlösung gerechnet.

Die Ergebnisse der Abscheidungen sind in der Tabelle 11 enthalten, worin die zweite Spalte die Zeitdauer angibt, wie lange das Bleiblech in 0·1 norm. Salzsäure zur Vorbehandlung vor dem Eintauchen in die Wismutlösung gedreht wurde, und die dritte Spalte die Bleimenge enthält, die vorher zur Wismutlösung zur Vermeidung eventuell anfangs auftretender Konzentrationselemente zugegeben wurde.

Tabelle 11. Abscheidung von Wismut auf Blei.
Die abgeschiedenen Mengen erreichen keinen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Vorbehandlung des Bleis in Min. | mg Blei in Lösung | mg Wismut in Lösung | % Wismut abgeschieden | mg Wismut abgeschieden |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | $2·0 \cdot 10^{-3}$ | 99·0 | $1·98 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | — | — | $3·0 \cdot 10^{-2}$ | 80·7 | $2·42 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | 45 | $1·5 \cdot 10^{-1}$ | $3·0 \cdot 10^{-2}$ | 98·3 | $2·95 \cdot 10^{-2}$ |

**16. Abscheidung von Wismut auf Blei in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.**

Hinsichtlich der Ausführung der Abscheidungen gilt das gleiche, wie bei System 15 beschrieben. Die Ergebnisse bringt die Tabelle 12.

Tabelle 12. Abscheidung von Wismut auf Blei.
Die abgeschiedenen Mengen erreichen keinen konstanten Maximalwert.

| Nr. | Vorbehandlung des Bleis in Min. | mg Blei in Lösung | mg Wismut in Lösung | % Wismut abgeschieden | mg Wismut abgeschieden |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | $1·5 \cdot 10^{-3}$ | 96·0 | $1·44 \cdot 10^{-3}$ |
| 2 | — | — | $7·5 \cdot 10^{-2}$ | 98·3 | $7·37 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | 70 | $2 \cdot 10^{-1}$ | $7·5 \cdot 10^{-2}$ | 99·3 | $7·45 \cdot 10^{-2}$ |

Besprechung der Versuche. Die in Abschn. I angeführten Versuche dürften den Beweis dafür liefern, dass die beim Austausch von Atomen und Ionen ein und desselben Metalls bereits festgestellte Wirksamkeit von Löslichkeits-Lokalelementen auch bei der Abschei-

dung edlerer Ionen auf einem Metall auftreten kann. Doch lässt sich diese Wirksamkeit der Löslichkeits-Lokalelemente, im Gegensatz zu der der normalen Lokalelemente, durch Vorbehandlung des Metalls in dem Lösungsmittel zum Verschwinden bringen.

Betrachtet man weiterhin alle untersuchten Systeme hinsichtlich der nach Ausschaltung von Löslichkeits-Lokalelementen elektrochemisch abgeschiedenen Metallmengen, so lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden. Die eine Gruppe umfasst die Systeme 1 bis einschliesslich 9, bei denen es zu einer maximalen Abscheidung von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mg Metall kommt (bei System 8 erfolgt aus den dort angegebenen Gründen praktisch keine elektrochemische Abscheidung). Zur anderen Gruppe sind die Systeme 10 bis 16 zu rechnen, die eine elektrochemische Abscheidung von viel grösseren Metallmengen, und dies in verschiedenem Ausmass, aufweisen.

Diese extrem verschiedenen Resultate lassen sich nun in einfacher Weise erklären. Bei den Systemen der zweiten Gruppe kommt es durch die Auswirkung der normalen Lokalelemente zur Abscheidung einer mehr oder minder grossen sichtbaren Menge des edleren Ions. Bei den Systemen der ersten Gruppe kann dagegen von einer Auswirkung der Lokalelemente nicht gesprochen werden, denn die bei den einzelnen Systemen maximal abgeschiedene Metallmenge entspricht, wie in der folgenden Arbeit noch näher ausgeführt werden wird, grössenordnungsmässig nur einer einatomaren Belegung des abscheidenden Metalls. Eine derartige Abscheidung ist aber bereits durch einen einfachen Austausch zwischen den Metallatomen und den gelösten edleren Ionen bedingt. Der Grund dafür, dass die in beiden Gruppen auftretenden Lokalelemente nur bei der einen Gruppe wirksam sind, dürfte darin gelegen sein, dass ihre EMK einmal einen höheren und einmal einen niedrigeren Wert besitzt, als die zur elektrolytischen Abscheidung des edleren Ions erforderliche Zersetzungsspannung. In letzterem Falle kommt es dann nur zu einem einfachen elektrochemischen Austausch.

Es wurde der Versuch gemacht, die bei den einzelnen Systemen maximal zu erwartende EMK der überhaupt möglichen normalen Lokalelemente ($L$) und die zu elektrolytischen Abscheidungen des edleren Kations erforderliche niedrigste Zersetzungsspannung ($Z$) zu berechnen. Das geschah bei der EMK der möglichen Lokalelemente aus den Eigenpotentialen der vorliegenden und abgeschiedenen Metalle gegenüber der Lösung. Eine unkontrollierbare Erhöhung dieser

Spannung durch eventuelle Hintereinanderschaltung von einzelnen Elementen kann wegen der Kurzschliessung aller Elemente durch das vorliegende Metallblech nicht zustande kommen. Die zur elektrolytischen Abscheidung des edleren Kations erforderliche Zersetzungsspannung wurde aus dem Eigenpotential des entsprechenden Metalls gegenüber der Lösung und dem Eigenpotential des Anions der Lösung berechnet, dessen Abscheidung den geringsten Spannungsaufwand erfordert. Die den Berechnungen zugrunde gelegten Zahlenwerte der Eigenpotentiale wurden entweder direkt bestimmt oder aus der bekannten Ionenaktivität der Lösung berechnet. Von einer Wiedergabe der einzelnen Rechnungen wird hier abgesehen. Die Resultate sind in der Tabelle 13 wiedergegeben. Darin ist in Spalte 3 das Elektrodenpaar angegeben, das bei dem vorliegenden System die Lokalelemente mit der höchsten EMK liefert. Die von diesem Elektrodenpaar maximal zu erwartende EMK findet sich unter „$L$" in Spalte 4. Spalte 5 enthält das Ionenpaar, das zur elektrolytischen Abscheidung des edleren Kations die niedrigste Zersetzungsspannung erfordert. Ihr Minimalwert ist in Spalte 6 unter „$Z$" angeführt. Spalte 7 bringt schliesslich die Differenz $L-Z$, die in den Fällen, wo die Zersetzungsspannung grösser ist als die EMK der Lokalelemente, einen negativen Wert besitzt.

Die in der Tabelle 13 angeführten Ergebnisse der Berechnungen stimmen somit durchaus überein mit der oben ausgesprochenen Ansicht, dass es zu einer Auswirkung der Lokalelemente in Richtung einer Abscheidung der edleren Kationen nur dann kommt, wenn die EMK der Lokalelemente grösser ist, als die zur elektrolytischen Abscheidung der Kationen erforderliche Zersetzungsspannung. So erfolgen bei den Systemen 1 bis 9, wo nach der Berechnung $L-Z$ einen negativen Wert besitzt, tatsächlich nur Abscheidungen von Mengen entsprechend einer einatomaren Belegung. Bei den übrigen Systemen dagegen, wo die Berechnung für $L-Z$ einen positiven Wert ergibt, erfolgen Abscheidungen in sichtbarer Menge und in willkürlichem Ausmasse.

Eine Abweichung hiervon zeigt sich nur bei den Systemen 15 und 16, wo mehr Wismut auf dem Blei abgeschieden wird, als einer einatomaren Belegung entspricht. Doch dürfte diese Ausnahme in der besonderen Verwandtschaft dieser beiden Nachbarn im periodischen System begründet sein, die innerhalb weiter Grenzen mischbar sind[1]).

[1]) Kurnakow und N. Pruschin, Chem. Ztrblt. **1908**, I, 108. di Capua, Atti Linc. (5) **31**, 1, 162. 1922. Gmelin, Bd. Wismut, S. 83.

Tabelle 13. **Einfluss der EMK der Lokalelemente und der Zersetzungsspannung auf die abgeschiedenen Mengen.**

| System Nr. | Abscheidung | Elektrodenpaar | $L$ | Ionenpaar | $Z$ | $L-Z$ | Abgeschiedene Mengen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | *Bi* auf *Ni* in 0·1 norm. *HCl* bei 79° | $Bi-Ni$ | 0·27 | $Bi^{\cdots}-Cl'$ | —[1] | —[1] | einatomare Schicht |
| 2 | *Bi* auf *Ni* in 12%iger *HCl* | $Bi-Ni$ | 0·06 | $Bi^{\cdots}-Cl'$ | 1·31 | − 1·25 | desgl. |
| 3 | *Po* auf *Au* in norm. *HCl* + 0·9 mol. $CSN_2H_4$ | $Po-Au$ | 0·58 | $Po^{\cdot\cdot}-Cl'$ | 0·62 | − 0·04 | desgl. |
| 4 | *Bi* auf $H_2$—*Pt* in 12%iger *HCl* | $Pt-H_2$ | 0·66 | $Bi^{\cdots}-Cl'$ | 1·27 | − 0·61 | desgl. |
| 5 | *Pb* auf $H_2$—*Pt* in 0·1 norm. *KOH* | $Pt-H_2$ | 0·92 | $Pb^{\cdot\cdot}-O''$ [2] | 0·98 | − 0·06 | desgl. |
| 6 | *Pb* auf $H_2$—*Pt* in 3·5 norm. *KOH* | $Pt-H_2$ | 0·89 | $Pb^{\cdot\cdot}-O''$ [2] | 1·01 | − 0·12 | desgl. |
| 7 | *Po* auf *Pt* in 0·1 norm. *HCl* | $Po-Pt$ | 0·06 | $Po^{\cdot\cdot}-Cl'$ | 0·67 | − 0·61 | desgl. |
| 8 | *Po* auf *Au* in 0·1 norm. *HCl* | $Po-Au$ | 0·21 | $Po^{\cdot\cdot}-Cl'$ | 0·67 | − 0·46 | < desgl. |
| 9 | *Po* auf *Ag* in 0.1 norm. $HNO_3$ | $Po-Ag$ | 0·31 | $Po^{\cdot\cdot}-O''$ | 0·43 | − 0·12 | desgl. |
| 10 | *Po* auf $H_2$—*Pt* in 0·1 norm. *HCl* | $Pt-H_2$ | 0·84 | $Po^{\cdot\cdot}-Cl'$ | 0·67 | + 0·17 | viel |
| 11 | *Po* auf $H_2$—*Pt* in 12%iger *HCl* | $Po-H_2$ | 0·72 | $Po^{\cdot\cdot}-Cl'$ | 0·57 | + 0·15 | desgl. |
| 12 | *Au* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl* | $Au-Ag$ | 0·80 | $Au^{\cdots}-Cl'$ | 0·32 | + 0·48 | desgl. |
| 13 | *Pt* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl* | $Pt-Ag$ | 0·58 | $Pt^{\cdots\cdot}-Cl'$ | 0·54 | + 0·04 | desgl. |
| 14 | *Pt* auf *Ag* in 12%iger *HCl* | $Pt-Ag$ | 0·64 | $Pt^{\cdots\cdot}-Cl'$ | 0·60 | + 0·04 | desgl. |
| 15 | *Bi* auf *Pb* in 0·1 norm. *HCl* | $Bi-Pb$ | 0·44 | $Bi^{\cdots}-Cl'$ | 1·24 | − 0·80 | desgl. |
| 16 | *Bi* auf *Pb* in 12%iger *HCl* | $Bi-Pb$ | 0·36 | $Bi^{\cdots}-Cl'$ | 1·31 | − 0·95 | desgl. |

Unter dem Gesichtspunkt der Bedeutung der Zersetzungsspannung für die Auswirkung der normalen Lokalelemente ist es auch erklärlich, warum sich die eingangs erwähnten Löslichkeits-Lokalelemente durch entsprechende Vorbehandlung des Metalls in ihrer Auswirkung vollständig zum Verschwinden bringen lassen. Wird nämlich durch den Angriff des Lösungsmittels auf die einzelnen Stellen der Metalloberfläche eine Ausgleichung der Reaktionsfähigkeit auch nur so weit bewirkt, dass die durch die übrigbleibenden Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bewirkte EMK kleiner ist als die Zersetzungs-

[1]) Wegen der Unkenntnis des Normalpotentials von $Cl_2$ bei 79° kann hier ein Zahlenwert für die Zersetzungsspannung nicht angegeben werden. So viel kann jedoch gesagt werden, dass die Differenz $L - Z$ negativ ist. [2]) Bei der Berechnung der Zersetzungsspannung wurde hier als Anion Sauerstoff und nicht wie früher (Z. Elektrochem. **38**, 532. 1932) Chlor zugrunde gelegt.

spannung, so bleiben auch die dann noch übrigen Löslichkeits-Lokalelemente wie im gleichen Falle die normalen Lokalelemente ohne Wirkung.

Zusammenfassend lässt sich also über die elektrochemische Abscheidung von edleren Ionen auf einem Metall sagen, dass zwei verschiedene Fälle möglich sind. Im ersten Fall werden die durch teilweisen Austausch entstehenden normalen Lokalelemente sowie die auf der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellen des Metalls beruhenden Löslichkeits-Lokalelemente wirksam und führen zu einer Abscheidung der edleren Kationen bis zu sichtbaren Mengen. Im zweiten Falle kommt es nur zu einem einfachen Austausch entsprechend einer einatomaren Belegung. Der Grund dafür, dass die in beiden Fällen auftretenden Lokalelemente nur im ersten Falle wirksam sind, dürfte darin gelegen sein, dass ihre EMK einmal einen höheren und einmal einen niedrigen Wert besitzt, als die zur elektrolytischen Abscheidung des edleren Ions erforderliche Zersetzungsspannung. Im Gegensatz zu den normalen Lokalelementen lässt sich bei den Löslichkeits-Lokalelementen die EMK durch entsprechende Vorbehandlung des Metalls im Lösungsmittel beeinflussen, und zwar (in den bisher untersuchten Fällen) so weit herabdrücken, dass sie kleiner als die zur elektrolytischen Abscheidung des edleren Ions erforderliche Zersetzungsspannung und damit unwirksam wird.

## Zusammenfassung.

Bei der elektrochemischen Abscheidung von edleren Ionen an einem Metall sind zwei verschiedene Fälle möglich. Im einen Falle werden die bekannten Lokalelemente sowie die auf der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellen des Metalls beruhenden „Löslichkeits-Lokalelemente" wirksam, und es kommt dadurch zur Abscheidung von Mengen entsprechend vielen Atomschichten.

Im anderen Falle erfolgt lediglich ein Austausch zwischen den Metallatomen und den edleren Ionen entsprechend einer einatomaren Belegung.

# Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen.

Von

**Otto Erbacher.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 32.)

Nach einer neuen Methode wird eine Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen bei verschiedener mechanischer Vorbehandlung durchgeführt. Die Methode beruht darauf, dass unter gewissen Bedingungen zwischen den Atomen eines Metalls und edleren Ionen in der Lösung ein Austausch nur entsprechend einer einatomaren Belegung des Metalls erfolgt.

Ein Ergebnis der voranstehenden Arbeit war, dass bei Systemen Metall und Lösung seiner Ionen mit edleren Ionen in gewissen Fällen nur ein Austausch zwischen den Atomen des Metalls und den edleren Ionen in der Grössenordnung einer einatomaren Belegung erfolgt.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war die Prüfung, ob sich mittels dieses Austauschvorgangs eine Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen durchführen lässt.

## A. Voraussetzungen der Methode.

Als Voraussetzung für die Brauchbarkeit dieser Methode ist die Erfüllung von drei Bedingungen nötig. 1. Da die Abscheidung von edleren Ionen auf einem Metall sowohl durch elektrochemischen Austausch wie auch durch Adsorption erfolgt, durch das Experiment aber nur die insgesamt abgeschiedene Menge der edleren Ionen festgestellt werden kann, muss man den der Adsorption zukommenden Anteil an der Gesamtabscheidung kennen. Denn nur der übrigbleibende Rest kann dem elektrochemischen Austauschvorgang zugeschrieben und damit für eine Oberflächenbestimmung in Betracht gezogen werden. 2. Durch den Austausch muss eine vollständige Belegung der vorhandenen Metallfläche durch die edleren Metallatome bewirkt werden, und 3. muss diese Belegung in einatomarer Schicht erfolgen.

Im folgenden sollen diese drei Punkte einzeln besprochen werden.

### 1. Ionenadsorption an Metallen.

Wir wenden uns zunächst dem ersten Punkt zu, nämlich der Adsorption der edleren Ionen an dem Metall bei den hier in Betracht kommenden Fällen. Die praktische Bestimmung der Adsorption kann immer nur mit unedleren Ionen durchgeführt werden, weil ja bei edleren Ionen eine Überlagerung durch die dann ebenfalls mögliche elektrochemische Abscheidung eintreten würde. Es kam hier also ganz allgemein die Feststellung der Beträge der Ionenadsorption an Metallen in Frage.

Die Arbeitsweise bei den praktischen Bestimmungen war genau dieselbe, wie unter „Ausführung der Versuche“ in voranstehender Arbeit beschrieben. Nach erfolgter Abscheidung wurde das Metall unter Drehen aus der Lösung gezogen. Dabei blieb nur am unteren Teil des Bleches etwas Lösung haften, der obere Teil war immer kurz nach dem Herausziehen aus der Lösung schon trocken. Nun betrug die gesamte anhaftende Lösung nur 0·15 % der Gesamtlösung und befand sich ausserdem praktisch vollständig auf der unteren Hälfte des Bleches. Durch Wegschneiden dieser Hälfte nach dem Trocknen der anhaftenden Lösung konnte also eine Fälschung des Adsorptionsresultats durch etwa anhaftende Lösung verhindert werden. Die an der oberen Blechhälfte gefundene adsorbierte Menge wurde auf die Gesamtfläche umgerechnet.

a) Adsorptionsbetrag proportional der gelösten Menge.

Zuerst seien die Adsorptionsbestimmungen angegeben, die zur Feststellung des Betrages der Adsorption bei dem am eingehendsten untersuchten System 2 der voranstehenden Arbeit dienten, nämlich bei der Abscheidung von Wismut auf Nickel in 12 %iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°. Es wurden zu diesem Zweck untersucht die Abscheidung von Wismut auf Silber und die von Blei auf Nickel aus 12 %iger Salzsäure im Stickstoffstrom. Die Adsorption geschah also einmal bei gleichem Ion und edlerem Metall und einmal bei unedlerem Ion und gleichem Metall wie bei der elektrochemischen Abscheidung. Als Indicator für das Wismut diente reines Thorium C, für das Blei Thorium B.

Bei beiden untersuchten Systemen wurde unabhängig von der in der Ausgangslösung enthaltenen Menge von unedleren Ionen ($10^{-3}$ bis $10^{-1}$ mg Wismut bzw. Blei) ein praktisch konstanter Adsorptionsbetrag von etwa 0·1 % gefunden, der sich auch bei Anwesenheit von 0·3 mg Nickel in der Lösung nicht änderte.

Dass hier merkwürdigerweise eine prozentual konstante Menge der betreffenden Ionen an dem Metall adsorbiert wird, dürfte wohl in der hier vorliegenden Anwesenheit eines verhältnismässig starken Überschusses anderer Ionen liegen.

Jedenfalls kann aus den Ergebnissen der Schluss gezogen werden, dass bei den auf Nickel in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20° abgeschiedenen Wismutmengen ganz allgemein etwa 0·1% der jeweils noch in Lösung gebliebenen Menge der Ionenadsorption zuzuschreiben sind. Der verbleibende Rest entspricht dann der durch elektrochemischen Austausch allein abgeschiedenen Menge.

### b) Adsorptionsbetrag in logarithmischer Abhängigkeit von der gelösten Menge.

Ein anderes Bild erhält man bei der Untersuchung der Adsorption unedlerer Ionen an Metallen, wenn kein starker Überschuss anderer Ionen in der Lösung vorliegt. In diesen Fällen zeigt sich, worauf

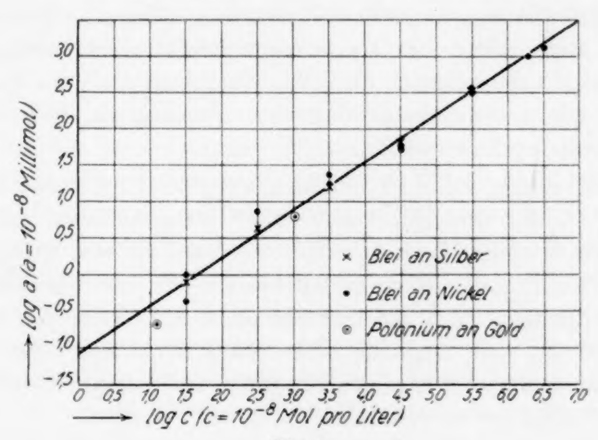


Fig. 1.

schon früher hingewiesen wurde[1]), keine proportionale Zunahme der adsorbierten Ionenmenge mit steigender Ausgangsmenge in der Lösung, sondern ein Übergang zu einem Grenzwert, das typische Bild der Adsorptionsisotherme.

Untersucht wurde die Adsorption von Blei an Silber aus 0·1 norm. Salzsäure bei 20° und von Blei an Nickel aus 0·1 norm. Salzsäure bei 79° (Kreuze bzw. Punkte in Fig. 1).

[1]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 214. 1930.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, lassen sich bei beiden Systemen die Ergebnisse durch die bekannte Adsorptionsisotherme entsprechend der Gleichung $a = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$ darstellen, worin $a$ die adsorbierte Menge des gelösten Metalls in Millimol auf die Gewichtseinheit des Adsorbens und $c$ die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Metalls in Mol pro Liter in der Lösung nach erfolgter Adsorption bedeutet. $\alpha$ und der Exponent $\frac{1}{n}$ sind zwei Konstanten, für die sich in den beiden vorliegenden Fällen die Grössen $\alpha = 8{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$ und $\frac{1}{n} = 0{\cdot}65$ ergeben.

Es handelt sich also in den hier vorliegenden Fällen um eine Adsorption von nur sehr geringen Beträgen.

Annähernd gleiche Ergebnisse in den Abscheidungen sind auch bei dem System 8 der vorausgehenden Arbeit, nämlich bei der Abscheidung von Polonium auf Gold in 0·1 norm. Salzsäure bei 20° erzielt worden (vgl. Tabelle 8 der voranstehenden Arbeit). Sie sind in Fig. 1 als mit Kreisen umgebene Punkte eingezeichnet. Dass der erste Wert von $a$ gegenüber der Kurve zu tief liegt, dürfte seinen Grund darin haben, dass in diesem Falle das Goldblech nach der Adsorption des Poloniums gewaschen worden war, wodurch ein Teil der adsorbierten Menge entfernt wurde.

Aus der vorliegenden Übereinstimmung der Ergebnisse darf wohl, wie schon in der vorangehenden Arbeit ausgesprochen, geschlossen werden, dass es sich auch bei der Abscheidung von Polonium auf Gold in 0·1 norm. Salzsäure ausschliesslich um eine Ionenadsorption am Metall handelt. Es findet hier also keine auf Grund der Potentialverhältnisse an sich mögliche elektrochemische Abscheidung statt. Dies war auch wegen der ungemein geringen Löslichkeit von Gold in 0·1 norm. Salzsäure zu erwarten.

Die bei den Versuchen über die Ionenadsorption an Metallen erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass von den auf den Metallen insgesamt infolge elektrochemischen Austauschs und Ionenadsorption abgeschiedenen Mengen der edleren Ionen auch in den günstigsten Fällen (wo eine grössere Menge der edleren Ionen in Lösung bleibt), nur Bruchteile der abgeschiedenen Mengen der Ionenadsorption zuzuschreiben sind. Aus diesem Grunde wurde es für zulässig erachtet, bei allen im folgenden besprochenen Abscheidungen den Anteil der Ionenadsorption entsprechend den Ergebnissen der genannten Adsorptionsversuche anzunehmen. Im einzelnen wurden also die Adsorptionsbeträge, wenn

in der Lösung ein starker Überschuss anderer Ionen vorlag, nach den Ergebnissen der Gruppe a, und im anderen Falle nach denen der Gruppe b berechnet.

**2. Vollständige Belegung der Metalloberfläche mit edleren Ionen.**

Wir kommen nun auf den zweiten Punkt zu sprechen, der bei der Verwendung des Austausches zwischen Atomen und edleren Ionen zur absoluten Oberflächenbestimmung von Metallen vorausgesetzt werden muss, nämlich die vollständige Belegung der vorhandenen Metallfläche durch die edleren Metallatome.

Liegt ein System Metall und Lösung vor, wo letztere ausser den Ionen des Metalls auch noch andere edlere Ionen enthält, und erfolgt keine Auswirkung der Lokalelemente, so kann nur ein Austausch der Atome des Metalls mit seinen Ionen, und in stark bevorzugter Weise, mit den edleren Ionen stattfinden. Es werden dauernd Metallatome in Lösung gehen und dafür wieder Ionen entladen. Ist nun die gelöste Menge der edleren Ionen gegenüber den in Lösung gehenden Metallatomen klein, so wird neben vielen Ionen des kompakten Metalls der grösste Teil der geringen Menge der edleren Ionen entladen. Mit steigender Menge edlerer Ionen in der Ausgangslösung wird eine immer grössere Menge edlerer Ionen und eine immer kleinere Menge von Ionen des kompakten Metalls entladen, wodurch auch eine stets grösser werdende Menge von abgeschiedenen edleren Atomen neben einer abnehmenden Zahl von Atomen des abscheidenden Metalls von der Rücklösung betroffen wird. Bei weiterer Zunahme der edleren Ionen in der Ausgangslösung wird ihre Menge schliesslich so gross, dass wegen ihrer Bevorzugung bei der Entladung für alle in Lösung gehenden Metallatome praktisch ausschliesslich edlere Ionen und keine Ionen des kompakten Metalls mehr entladen werden. In diesem Falle ist dann eine Maximalbelegung der Metalloberfläche mit edleren Ionen zu erwarten.

Man kann nun die Entladung edlerer Ionen auf einem Metall auch so auffassen, als ob sich die edleren Ionen mit den Atomen des kompakten Metalls zu edleren Atomen umsetzen, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen den reagierenden Stoffen und dem Reaktionsprodukt einstellt. Für dieses Gleichgewicht gilt dann die Beziehung:

$$x \cdot (y_0 - y) = k \cdot y,$$

wobei $x$ die in Lösung gebliebene Menge, $y$ die abgeschiedene Menge und $y_0$ die maximal abscheidbare Menge der edleren Ionen in Millimol

bedeutet. $y_0 - y$ entspricht demnach der jeweils noch freien Metallfläche. $K$ ist eine Konstante, deren Wert von der Natur der Reaktionsteilnehmer, insbesondere von der Löslichkeit in dem Lösungsmittel abhängt.

Nun ist nach oben auch

$$\frac{y}{x} = \frac{y_0}{k+x} \quad \text{und} \quad y = \frac{x \cdot y_0}{k+x};$$

$\frac{y}{x}$ ist also um so grösser, je kleiner $x$, d. h. die verhältnismässige Abscheidung ist um so grösser, je kleiner die in Lösung gebliebene Menge der edleren Ionen ist. Sodann wird $y = y_0$, wenn $x$ sehr gross wird, weil dann $k$ gegenüber $x$ zu vernachlässigen ist, d. h. bei grosser Menge der edleren Ionen wird die ganze Metallfläche mit edleren Atomen bedeckt. Beide Bedingungen müssen nach der vorausgehenden Beschreibung des Austauschvorgangs erfüllt sein.

a) Auftreten eines Maximums der abgeschiedenen Mengen.

Aus den in der voranstehenden Arbeit bereits angegebenen Ergebnissen der am eingehendsten untersuchten Systeme wurden im folgenden die in obiger Gleichung enthaltenen $x$- und $y$-Werte berechnet und ihre gegenseitige Abhängigkeit im logarithmischen Mass graphisch wiedergegeben.

[2] Abscheidung von Wismut auf Nickel in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte von $x$ stellen die Differenz der in der Ausgangslösung ursprünglich enthaltenen und der insgesamt abgeschiedenen Wismutmenge, also die in Lösung gebliebene Wismutmenge in Millimol dar. Die angeführten $y$-Werte geben die elektrochemisch abgeschiedene Wismutmenge in Millimol wieder. Sie wurden gewonnen, indem von der insgesamt abgeschiedenen Menge als Adsorptionsbetrag immer 0·1 % der in Lösung gebliebenen Wismutmenge abgezogen wurde (Adsorption nach Gruppe a).

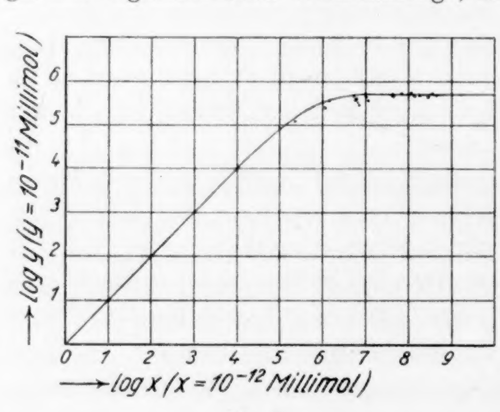


Fig. 2.

Tabelle 1. Abscheidung von Wismut auf Nickel.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | $\log x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | $\log y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $6·22 \cdot 10^{-12}$ | $1·06 \cdot 10^{-10}$ | 0·794 | 1·015 |
| 2 | $2·87 \cdot 10^{-12}$ | $9·04 \cdot 10^{-11}$ | 0·458 | 0·956 |
| 3 | $2·25 \cdot 10^{-7}$ | $1·21 \cdot 10^{-6}$ | 5·352 | 5·083 |
| 4 | $1·06 \cdot 10^{-6}$ | $2·43 \cdot 10^{-6}$ | 6·025 | 5·386 |
| 5 | $1·33 \cdot 10^{-6}$ | $3·46 \cdot 10^{-6}$ | 6·124 | 5·539 |
| 6 | $5·96 \cdot 10^{-6}$ | $3·61 \cdot 10^{-6}$ | 6·775 | 5·558 |
| 7 | $5·75 \cdot 10^{-6}$ | $3·80 \cdot 10^{-6}$ | 6·760 | 5·580 |
| 8 | $5·06 \cdot 10^{-6}$ | $4·50 \cdot 10^{-6}$ | 6·704 | 5·653 |
| 9 | $5·66 \cdot 10^{-6}$ | $3·91 \cdot 10^{-6}$ | 6·753 | 5·592 |
| 10 | $6·02 \cdot 10^{-6}$ | $3·55 \cdot 10^{-6}$ | 6·780 | 5·550 |
| 11 | $6·78 \cdot 10^{-6}$ | $2·79 \cdot 10^{-6}$ | 6·831 | 5·446 |
| 12 | $5·49 \cdot 10^{-6}$ | $4·07 \cdot 10^{-6}$ | 6·740 | 5·610 |
| 13 | $6·41 \cdot 10^{-6}$ | $3·15 \cdot 10^{-6}$ | 6·807 | 5·498 |
| 14 | $5·54 \cdot 10^{-6}$ | $4·02 \cdot 10^{-6}$ | 6·744 | 5·604 |
| 15 | $1·064 \cdot 10^{-5}$ | $3·70 \cdot 10^{-6}$ | 7·027 | 5·568 |
| 16 | $1·012 \cdot 10^{-5}$ | $4·23 \cdot 10^{-6}$ | 7·005 | 5·626 |
| 17 | $4·26 \cdot 10^{-5}$ | $4·69 \cdot 10^{-6}$ | 7·629 | 5·671 |
| 18 | $4·26 \cdot 10^{-5}$ | $4·70 \cdot 10^{-6}$ | 7·629 | 5·672 |
| 19 | $4·25 \cdot 10^{-5}$ | $5·05 \cdot 10^{-6}$ | 7·628 | 5·703 |
| 20 | $4·25 \cdot 10^{-5}$ | $4·87 \cdot 10^{-6}$ | 7·628 | 5·688 |
| 21 | $6·64 \cdot 10^{-5}$ | $5·38 \cdot 10^{-6}$ | 7·822 | 5·731 |
| 22 | $1·14 \cdot 10^{-4}$ | $5·56 \cdot 10^{-6}$ | 8·057 | 5·745 |
| 23 | $1·39 \cdot 10^{-4}$ | $4·32 \cdot 10^{-6}$ | 8·143 | 5·636 |
| 24 | $1·86 \cdot 10^{-4}$ | $4·89 \cdot 10^{-6}$ | 8·270 | 5·689 |
| 25 | $2·82 \cdot 10^{-4}$ | $4·49 \cdot 10^{-6}$ | 8·450 | 5·652 |
| 26 | $3·53 \cdot 10^{-4}$ | $5·27 \cdot 10^{-6}$ | 8·548 | 5·722 |
| 27 | $4·25 \cdot 10^{-4}$ | $5·06 \cdot 10^{-6}$ | 8·628 | 5·704 |

Die in der Tabelle 1 angegebenen $x$- und $y$-Werte sind in der Fig. 2 in logarithmischem Mass eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf entsprechend obiger Gleichung wieder. Dabei ist $y_0$, d. h. die maximal abscheidbare Wismutmenge, wie sie experimentell ermittelt wurde, gleich $5·00 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut. Für die Konstante $K$ ergab die Angleichung an die experimentellen Punkte einen Wert von $K = 5 \cdot 10^{-7}$.

### [3] Abscheidung von Polonium auf Gold in normaler Salzsäure + 0·9 mol. Thioharnstofflösung bei 20°.

Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte von $x$ und $y$ wurden auf dieselbe Weise gewonnen, wie bei dem vorausgehenden System. Da bei diesem System ebenfalls ein starker Überschuss anderer Ionen vorliegt, wurde auch hier mit einer konstanten Adsorption der Poloniumionen an dem Gold zu 0·1 % gerechnet.

Tabelle 2. Abscheidung von Polonium auf Gold.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | $\log x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | $\log y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2{\cdot}33 \cdot 10^{-8}$ | $3{\cdot}68 \cdot 10^{-7}$ | 4·367 | 4·566 |
| 2 | $1{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$ | $3{\cdot}80 \cdot 10^{-7}$ | 4·076 | 4·580 |
| 3 | $1{\cdot}67 \cdot 10^{-6}$ | $3{\cdot}60 \cdot 10^{-6}$ | 6·223 | 5·556 |
| 4 | $6{\cdot}72 \cdot 10^{-6}$ | $4{\cdot}32 \cdot 10^{-6}$ | 6·827 | 5·635 |
| 5 | $1{\cdot}264 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}74 \cdot 10^{-8}$ | 7·102 | 5·573 |
| 6 | $1{\cdot}643 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}77 \cdot 10^{-6}$ | 7·216 | 5·576 |

Die Logarithmen der $x$- und $y$-Werte sind in der Fig. 3 eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf entsprechend der oben besprochenen Gleichung wieder, wobei sich den experimentellen Werten entsprechend als maximal abscheidbare Poloniummenge $y_0 = 4{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$ Millimol Polonium und als Konstante $K = 3 \cdot 10^{-7}$ ergibt.

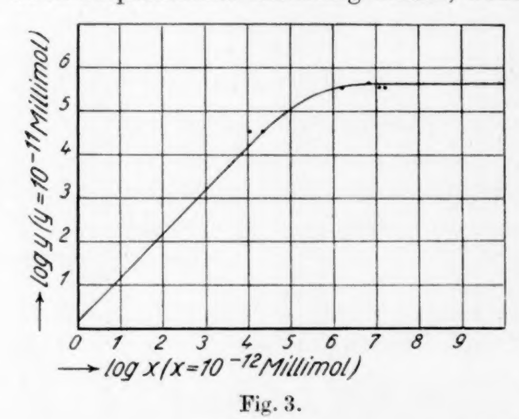



Fig. 3.

Aus dem Verlauf der bei den beiden Systemen erhaltenen Kurven, die die Abhängigkeit der abgeschiedenen Menge der edleren Ionen von der in Lösung gebliebenen Menge wiedergeben, ist ersichtlich, dass, wie erwartet, mit zunehmenden Mengen der edleren Ionen in Lösung die abgeschiedenen Mengen nur bis zu einem Endwert steigen, der auch bei noch grösseren Mengen von edleren Ionen in der Lösung nicht mehr überschritten wird. Eine grössere Menge von edleren Ionen kann von der Metalloberfläche nicht mehr aufgenommen werden, weil sie durch den Austausch bereits vollständig mit edleren Atomen belegt ist.

### b) Gleichmässige Verteilung der abgeschiedenen Mengen auf der Metalloberfläche.

Es könnte nun der Einwand gemacht werden, dass zwar die oben erhaltenen Kurven die Sättigung der Metalloberfläche mit edleren Atomen beweisen, dass aber der Austausch vielleicht nicht gleichmässig über die gesamte Metalloberfläche erfolgt. Man könnte daran

denken, dass ein Austausch nur an strukturell bevorzugten Stellen, wie besonders Ecken und Kanten, stattfindet, die dann bei grosser Menge der edleren Ionen in Lösung alle mit edleren Atomen abgesättigt werden.

Diesem Einwand gegenüber sollen folgende vier Punkte angeführt werden, durch die sichergestellt sein dürfte, dass die abgeschiedene Menge der edleren Atome wirklich gleichmässig auf der Oberfläche verteilt ist.

*α*) Wird ein Metall in einem Lösungsmittel bewegt, so ist durchaus anzunehmen, dass die Auflösung zu Anfang hauptsächlich an bevorzugten Stellen, wie Ecken und Kanten, erfolgt. Jedoch darf, worauf schon die eingangs erwähnte Möglichkeit der Beseitigung von wirksamen Löslichkeits-Lokalelementen durch Vorbehandlung des Metalls im Lösungsmittel hinweist, angenommen werden, dass sich mit der Zeit die gesamte Oberfläche an der Wechselwirkung zwischen Auflösung von Atomen und Wiederabscheidung von Ionen beteiligt. Dadurch ist dann ohne weiteres der allmähliche Ersatz eines jeden Oberflächenatoms durch das edlere aus der Lösung gegeben.

*β*) Wenn der Austausch tatsächlich nur an bevorzugten Stellen der Metalloberfläche erfolgen würde, dann müssten als Sitz solcher Stellen insbesondere die Ecken und Kanten des Metallbleches in Frage kommen. Es müsste dann zu einem mindestens merkbaren Unterschied in den abgeschiedenen Mengen des edleren Ions führen, wenn die Ecken und Kanten des Bleches für die Reaktion durch Bedeckung mit einer indifferenten Substanz ausgeschlossen werden bzw. wenn dies nicht der Fall ist.

Bei den Versuchen Nr. 8, 9, 12 und 20 der Tabelle 1 waren vorher sämtliche Kanten mit Wachs abgedeckt worden. Bei Versuch Nr. 14 derselben Tabelle geschah das gleiche mit Celluloid. In allen diesen Fällen war aber keine geringere Menge Wismut auf dem Nickel abgeschieden worden, als ohne Abdeckung der Kanten. Die Fläche sämtlicher Kanten betrug dabei nur wenig mehr als 1% der Gesamtfläche.

*γ*) In den Fällen, in denen dem abgeschiedenen edleren Metall eine radioaktive Atomart als Indicator beigemischt ist bzw. ein Radioelement allein verwendet wird, lassen sich auch durch Auflegen der Metallflächen auf die photographische Platte infolge der Einwirkung der radioaktiven Strahlen Aussagen über die räumliche Verteilung der niedergeschlagenen Metallatome machen. Alle bei den Abscheidungen dieser Arbeit hergestellten Radiographien zeigten eine auf die ganze Fläche gleichmässig verteilte Schwärzung, woraus sich auch auf eine

gleichmässige Verteilung der niedergeschlagenen Metallatome schliessen lässt. Allerdings gilt dies natürlich nur innerhalb der Grenzen, die einerseits durch die Reichweite der betreffenden Strahlen in der photographischen Schicht und andererseits durch die Korngrösse der strahlenempfindlichen Silberteilchen in dieser Schicht gegeben sind.

δ) Gegen eine Abscheidung der edleren Ionen nur an strukturell bevorzugten Stellen spricht schliesslich auch der Umstand, dass, wie im folgenden gezeigt wird, auf Metallen ganz verschiedener Eigenschaften und in verschiedenen Lösungsmitteln stets gerade die Menge des edleren Ions abgeschieden wird, die unter Berücksichtigung des scheinbaren Ionenradius der Bedeckung ein und derselben Oberflächengrösse entspricht.

### 3. Einatomere Schicht der Belegung der Metalloberfläche.

Wir haben noch eine dritte Voraussetzung zu besprechen, die für eine Verwendung des Austausches zwischen Atomen und edleren Ionen zur absoluten Oberflächenbestimmung notwendig ist: Die Belegung der Metalloberfläche durch die edleren Metallatome darf nur in einatomarer Schichtdicke erfolgen. Ein Zutreffen dieser Voraussetzung kann deshalb angenommen werden, weil eine Entladung der einzelnen edleren Ionen immer nur durch die Auflösung von Atomen des kompakten Metalls oder von einzelnen schon abgeschiedenen edleren Atomen an der Oberfläche erfolgt. Die bereits abgeschiedenen edleren Atome unterliegen stets einer sehr raschen Rücklösung in dem ungesättigten Lösungsmittel. Dass der wechselnde Vorgang der Entladung der Ionen und Rücklösung der Atome sehr rasch vor sich geht, kann aus der elektrochemischen Abscheidung von Gold auf Silber in 0·1 norm. Salzsäure geschlossen werden. Taucht man ein Silberblech in 0·1 norm. Salzsäure, die Gold gelöst enthält, ein, so scheidet sich, bedingt durch die auftretenden Lokalelemente, sofort eine sichtbare Goldmenge ab (vgl. System 12 der voranstehenden Arbeit). Da sich aber im Gleichgewicht in der verwendeten Menge der 0·1 norm. Salzsäure nur $2 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$ mg Silber lösen, kann die starke Goldabscheidung als Beweis dafür angesehen werden, dass der wechselnde Vorgang der Entladung und Auflösung sehr rasch vor sich geht.

## B. Bestimmung der Metalloberfläche.

Wie im vorausgehenden näher begründet, darf bei den durch elektrochemischen Austausch abgeschiedenen Mengen edlerer Ionen mit einer gleichmässigen Verteilung auf der Metalloberfläche in ein-

atomarer Schichtdicke gerechnet werden. Zur Berechnung der von einem Atom beanspruchten Fläche wurde die am nächsten liegende Annahme gemacht, dass sich die abscheidenden Atome in dichtester Kugelpackung aneinander lagern. Die von einem Atom bedeckte Fläche entspricht dann einem gleichseitigen Sechseck, wobei der Radius des eingeschriebenen Kreises mit dem scheinbaren Atomradius nach V. M. GOLDSCHMIDT identisch ist. Nun hängt aber der absolute Wert des beschriebenen Atomradius etwas von der Koordinationszahl ab, das ist der Anzahl der an ein Atom angrenzenden Nachbarn. Da hier bereits sechs seitliche Nachbarn in Frage kommen und ausserdem noch einige anliegende Atome der Unterlage zugezählt werden müssen, ist es zweckmässig, in den hier vorliegenden Fällen mit einem Atomradius entsprechend der Koordinationszahl [12] zu rechnen, zumal er bei [8] nur um 3% kleiner sein würde.

Die Berechnung eines gleichseitigen Sechseckes aus dem Radius des eingeschriebenen Kreises lautet:

$$F = 6\,r^2 \operatorname{tg}\frac{180^\circ}{6} = r^2 \cdot 3{\cdot}464.$$

Wird dieses Produkt mit der Anzahl der Atome, die gleich ist dem Produkt aus den abgeschiedenen Grammatomen und der AVOGADROschen Zahl, multipliziert, so erhält man die der abgeschiedenen Metallmenge entsprechende Fläche.

a) Oberfläche nach Behandeln mit feinem Schmirgelpapier.

Auf die eben beschriebene Weise wurde nun bei den Systemen der voranstehenden Arbeit, wo ein Austausch zwischen den Atomen des Metalls und den edleren Ionen entsprechend einer einatomaren Schicht vorliegt, die der abgeschiedenen Atommenge entsprechende Oberfläche berechnet.

Bei allen diesen Systemen war die Metalloberfläche vor der Abscheidung mit Schmirgelpapier Nr. 00000 vorbehandelt worden.

[1] Abscheidung von Wismut auf Nickel in 0·1 norm. Salzsäure bei 79°.

Die maximal abscheidbare Wismutmenge ergibt sich aus Tabelle 1 der voranstehenden Arbeit, und zwar aus den Versuchen Nr. 5, 6 und 7 (die Resultate von Nr. 8 und 9 sind ungenau, da die hier abgeschiedenen Mengen prozentual sehr klein sind, wodurch die Bestimmungsfehler sehr gross wurden). Unter Berücksichtigung der hier in Frage kommenden Ionenadsorption entsprechend der Isotherme von Fig. 1

sind die in den drei Fällen elektrochemisch abgeschiedenen Mengen $1 \cdot 15 \cdot 10^{-3}$, $0 \cdot 790 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 01 \cdot 10^{-3}$ mg Wismut, also im Mittel $0 \cdot 983 \cdot 10^{-3}$ mg Wismut. Es ist somit $y_0 = 4 \cdot 70 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut. Der scheinbare Atomradius von Wismut beträgt nach GOLDSCHMIDT $1 \cdot 82 \cdot 10^{-8}$ cm. Die $y_0$ entsprechende Oberfläche ist also:

$$4 \cdot 70 \cdot 10^{-9} \cdot 6 \cdot 06 \cdot 10^{23} \cdot (1 \cdot 82 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 3 \cdot 464 = \mathbf{3 \cdot 27\ cm^2}.$$

[2] Abscheidung von Wismut auf Nickel in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Nach Tabelle 1 dieser Arbeit ist hier $y_0 = 5 \cdot 00 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut. Dem entspricht nach oben eine Oberfläche von **3·48 cm²**.

[3] Abscheidung von Polonium auf Gold in normaler Salzsäure + 0·9 mol. Thioharnstofflösung bei 20°.

Nach der den experimentellen Werten entsprechenden Kurve in Fig. 3 folgt für $y_0 = 4 \cdot 36 \cdot 10^{-6}$ Millimol Polonium. Der scheinbare Atomradius von Polonium kann wegen dessen Vorkommen in nur unwägbarer Menge praktisch nicht bestimmt werden. Man ist zur Ermittlung seines Wertes auf den Weg der Extrapolation angewiesen. Trägt man die scheinbaren Atomradien der Koordinationszahl [12][1]) in Abhängigkeit von den Ordnungszahlen graphisch auf und setzt dabei die periodisch auftretenden Maxima und damit auch die homologen Elemente untereinander in eine Linie der Abszisse, so lässt sich aus den bereits bekannten Punkten ein Wert für den scheinbaren Atomradius des Poloniums von etwa 1·95 Å [12] extrapolieren. Die $y_0$ entsprechende Oberfläche ist dann wie beim System 2 **3·48 cm²**.

[9] Abscheidung von Polonium auf Silber in 0·1 norm. Salpetersäure bei 20°.

Nach voranstehender Arbeit erfolgte bei diesem System eine Abscheidung entsprechend $7 \cdot 84 \cdot 10^{-4}$ mg Polonium pro 1·377 cm² Silber. Also $y = 3 \cdot 73 \cdot 10^{-6}$ Millimol Polonium. Hieraus würde sich eine Fläche von 2·98 cm² berechnen, wenn bei diesem Versuch $y$ bereits gleich $y_0$ wäre. Zur Erzielung einer vollständigen Belegung des Metalls dürfte aber bei der bekannten Löslichkeit von Polonium in Salpetersäure die in Lösung gebliebene Poloniummenge noch nicht ausgereicht haben.

[1]) Benutzt wurden hierzu die Werte aus Kristallographie und Stereochemie anorganischer Verbindungen von V. M. GOLDSCHMIDT (aus Stereochemie von K. FREUDENBERG, Deuticke, Leipzig und Wien 1932).

Für die wirkliche Oberfläche würde sich dann auch nach diesem Versuch eine Grösse von mehr als 3 $cm^2$ ergeben.

Man sieht also, dass sich aus den bei den einzelnen Systemen abgeschiedenen Mengen des edleren Ions praktisch dieselbe Oberfläche berechnet, wobei der Wert 3·48 $cm^2$, der bei dem am eingehendsten untersuchten System 2 gefunden wurde, der sicherste ist. Da die ausgemessene Fläche bei allen mit Schmirgelpapier Nr. 00000 vorbehandelten Metallblechen 1·377 $cm^2$ beträgt (siehe voranstehende Arbeit), ist hier die wirkliche Oberfläche demnach 2·526mal grösser als die ausgemessene.

Es war nun interessant festzustellen, welchen Wert für die wirkliche Oberfläche man erhält, wenn die Abscheidungen des edleren Ions auf Metallblechen gleicher ausgemessener Oberfläche, aber nach anders gearteter mechanischer Vorbehandlung erfolgen. Die Untersuchung dieser Frage wurde durch Abscheidungen von Wismut auf Nickel in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20° ausgeführt.

b) Oberfläche nach Behandeln mit grobem Schmirgelpapier.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen bei der Vorbehandlung mit dem bisher benutzten sehr feinen Schmirgelpapier wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die mechanische Vorbehandlung der Nickeloberfläche durch grobes Schmirgelpapier Nr. 150 1 G erfolgte.

Die Ausführung und Berechnung der Versuche war dabei dieselbe wie bei System 2 in voranstehender und vorliegender Arbeit angegeben. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3. Abscheidung von Wismut auf Nickel.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | $\log x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | $\log y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $6{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$ | $2{\cdot}94 \cdot 10^{-6}$ | 6·821 | 5·468 |
| 2 | $6{\cdot}70 \cdot 10^{-6}$ | $2{\cdot}86 \cdot 10^{-6}$ | 6·826 | 5·456 |
| 3 | $6{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$ | $2{\cdot}90 \cdot 10^{-6}$ | 6·823 | 5·462 |
| 4 | $1{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$ | $5{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$ | 7·133 | 5·739 |
| 5 | $1{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$ | $5{\cdot}30 \cdot 10^{-6}$ | 7·140 | 5·724 |
| 6 | $1{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$ | $5{\cdot}47 \cdot 10^{-6}$ | 7·133 | 5·738 |
| 7 | $3{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$ | $5{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$ | 7·489 | 5·701 |
| 8 | $3{\cdot}11 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$ | 7·493 | 5·677 |
| 9 | $3{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}14 \cdot 10^{-6}$ | 7·501 | 5·617 |
| 10 | $4{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}92 \cdot 10^{-6}$ | 7·627 | 5·692 |
| 11 | $4{\cdot}29 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}39 \cdot 10^{-6}$ | 7·632 | 5·642 |

Die Logarithmen der $x$- und $y$-Werte sind in folgender Fig. 4 eingetragen, die ausgezogene Kurve entspricht der Konstante $K = 5 \cdot 10^{-7}$ (wie in Fig. 2) und $y_0 = 4{\cdot}93 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut, entsprechend dem Mittel der experimentell gefundenen Werte.

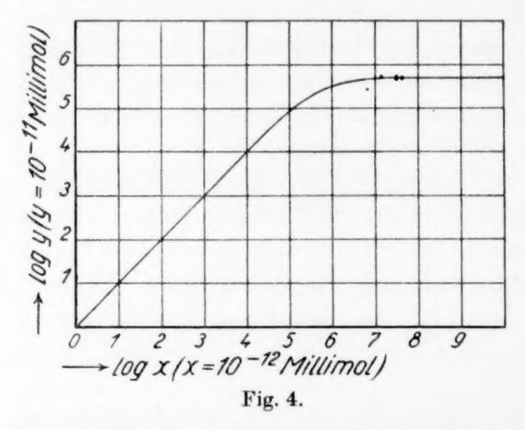


Fig. 4.

Die maximal auf der grob geschmirgelten Nickeloberfläche abscheidbare Wismutmenge ist also praktisch dieselbe, wie sie bei der fein geschmirgelten Nickeloberfläche gefunden wurde. Die absolute Metalloberfläche nach dem Schmirgeln ist also unabhängig von der Korngrösse des benutzten Schmirgelpapiers praktisch gleich gross.

### c) Oberfläche nach Polieren.

Bei einer weiteren Versuchsreihe geschah die mechanische Vorbehandlung der Nickeloberfläche durch Hochglanzpolieren mit Wiener Kalk. Bei diesen Versuchen, wo sich zur Vermeidung von wirksamen Löslichkeits-Lokalelementen (vgl. voranstehende Arbeit) eine 45 Minuten lange Vorbehandlung in 25 % iger Salzsäure zweckmässig erwies, wurden die in Tabelle 4 enthaltenen Ergebnisse gefunden.

Tabelle 4. Abscheidung von Wismut auf Nickel.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | $\log x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | $\log y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $7{\cdot}44 \cdot 10^{-6}$ | $2{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$ | 6·872 | 5·326 |
| 2 | $6{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$ | $2{\cdot}57 \cdot 10^{-6}$ | 6·844 | 5·410 |
| 3 | $6{\cdot}83 \cdot 10^{-6}$ | $2{\cdot}72 \cdot 10^{-6}$ | 6·834 | 5·435 |
| 4 | $4{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$ | 7·642 | 5·539 |
| 5 | $4{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$ | $2{\cdot}65 \cdot 10^{-6}$ | 7·650 | 5·423 |
| 6 | $4{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$ | 7·644 | 5·515 |
| 7 | $4{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$ | 7·633 | 5·630 |
| 8 | $6{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}32 \cdot 10^{-6}$ | 7·834 | 5·521 |
| 9 | $6{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ | $3{\cdot}20 \cdot 10^{-6}$ | 7·836 | 5·505 |
| 10 | $1{\cdot}39 \cdot 10^{-4}$ | $4{\cdot}11 \cdot 10^{-6}$ | 8·143 | 5·614 |
| 11 | $1{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$ | $3{\cdot}37 \cdot 10^{-6}$ | 8·146 | 5·528 |
| 12 | $2{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$ | $4{\cdot}01 \cdot 10^{-6}$ | 8·452 | 5·603 |
| 13 | $2{\cdot}84 \cdot 10^{-4}$ | $3{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$ | 8·453 | 5·494 |

Fig. 5 gibt die Ergebnisse graphisch wieder, wobei die ihnen entsprechende ausgezogene Kurve (Konstante $K = 5 \cdot 10^{-7}$) $y_0 = 3{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut ergibt. Die hier in Erscheinung tretende stärkere Schwankung der Resultate dürfte seinen Grund darin haben, dass die polierte Oberfläche in der Säure in wechselndem Ausmass angegriffen wird.

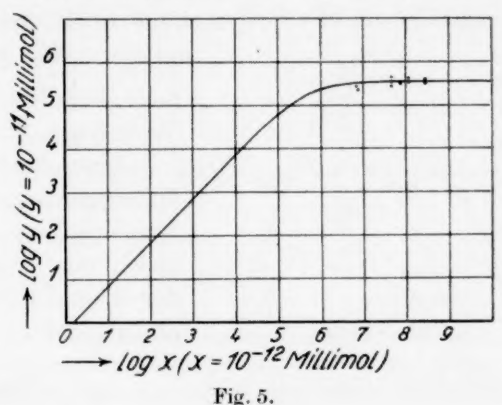


Fig. 5.

Nach S. 225 berechnet sich aus $y_0 = 3{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut eine Oberfläche von $2{\cdot}365$ cm², das ist das $1{\cdot}718$fache der ausge- messenen Fläche von $1{\cdot}377$ cm².

Im folgenden wird dieses beim polierten Nickel erhaltene Ergebnis mit den Ergebnissen verglichen, die bei der Bestimmung der Oberfläche von geschmirgelten Metallflächen erhalten wurden.

d) Vergleich der Oberflächengrössen von Metallen nach verschiedener mechanischer Bearbeitung.

Das Ergebnis der Oberflächenbestimmungen von Metallflächen bei verschiedener mechanischer Vorbehandlung ist folgendes. Während bei geschmirgelten Metallen unabhängig von der Korngrösse des benutzten Schmirgelpapiers praktisch dieselbe Oberfläche gefunden wird, ist sie bei polierten Metallen merklich kleiner. Und zwar verhalten sich die Oberflächen der Metalle plan (ausgemessen) : poliert : geschmirgelt wie $1 : 1{\cdot}718 : 2{\cdot}526$. Das Verhältnis der beiden letzteren zueinander ist $1 : 1{\cdot}471$.

Zur Erleichterung einer Vorstellung über diese verschiedenen Grössen sollen die in ihnen ausgedrückten Unebenheiten in idealisierter Form betrachtet werden.

Wir können uns die ausgemessene Fläche in eine beliebige Anzahl von Quadraten eingeteilt denken, die weiterhin die Grundflächen von Pyramiden mit vier gleichen (freiliegenden) Seiten bilden sollen. Dann verhält sich die Summe der Grundflächen zu der Summe der vier Seiten der Pyramiden wie die ausgemessene Oberfläche zu der wirklichen, wenn ein Schnitt längs der Achse und senkrecht zu zwei Seiten

der Grundfläche dieser Pyramiden einen bestimmten Winkel $\alpha$ einschliesst. Dieser Winkel $\alpha$ berechnet sich aus dem Verhältnis der ausgemessenen Oberfläche ($g$) zu der wirklichen Oberfläche ($2a$) nach $\sin\frac{\alpha}{2} = \frac{g}{2a}$. Für polierte bzw. geschmirgelte Metallflächen beträgt demnach dieser Winkel $\alpha = 72°$ bzw. $46°$ (siehe Fig. 6).

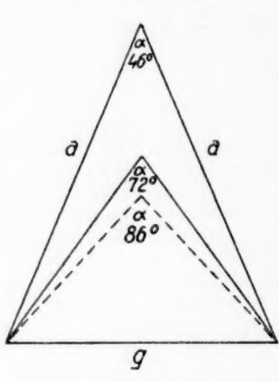


Fig. 6.

Betrachtet man nur die durch das Schmirgeln erzeugten makroskopischen Unebenheiten, wozu die polierte Fläche gleich plan angenommen wird, so beträgt der Winkel $\alpha$ des oben beschriebenen Pyramidenschnittes 86° (siehe Fig. 6).

## Zusammenfassung.

Eine auf dem elektrochemischen Austausch von Metallatomen und edleren Ionen beruhende Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen hat folgendes Ergebnis. Die Oberfläche des Metalls ist nach dem Polieren etwa 1·7mal, und nach dem Schmirgeln $2^1/_2$mal grösser als die ausgemessene Fläche. Dabei ist es gleichgültig, ob das Schmirgeln mit sehr feinem oder mit grobem Schmirgelpapier vorgenommen wurde.

# Eine Methode zur absoluten Bestimmung der aktiven Fläche von Edelmetallen.

Von

**Otto Erbacher.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 12. 32.)

Die absolute Grösse der aktiven Fläche von Platin nach verschiedener Bearbeitung wird nach einer Methode bestimmt, die darauf beruht, dass an den aktiven Stellen ein Austausch von Wasserstoffatomen mit edleren Ionen entsprechend einer einatomaren Belegung erfolgt.

In den beiden voranstehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass bei Systemen Metall und Lösung seiner Ionen mit edleren Ionen unter gewissen Bedingungen nur ein einfacher Austausch zwischen den Atomen des Metalls und den edleren Ionen erfolgt. Weiterhin wurde dargelegt, dass dieser allein stattfindende Austauschvorgang die Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen ermöglicht. Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass dieser Austauschvorgang auch dazu dienen kann, eine absolute Bestimmung der aktiven Fläche von Edelmetallen auszuführen. Zu diesem Zweck wird das Edelmetall mit Wasserstoffgas beladen. Da der Wasserstoff an den aktiven Stellen des Edelmetalls elektrochemisch wirksam, also zum „metallischen“ Wasserstoff wird, wird nur an den aktiven Stellen des Edelmetalls eine Abscheidung von gegenüber dem Wasserstoff edleren Ionen durch Austausch mit Wasserstoffatomen erfolgen. Hinsichtlich der Bedingungen, unter denen dieser Austauschvorgang die absolute Bestimmung der Oberfläche gestattet, sowie der Arbeitsweise bei den Versuchen, gilt genau das gleiche, wie in den beiden voranstehenden Arbeiten beschrieben.

Die Bestimmungen der aktiven Fläche wurden vorläufig nur mit Platin durchgeführt und an diesem die Abhängigkeit der Grösse der aktiven Fläche von der Bearbeitung der Metalloberfläche untersucht. Die unterschiedliche Bearbeitung der Metalloberfläche war a) Behandlung mit feinem Schmirgelpapier, b) Behandlung mit grobem Schmirgel-

papier, c) Polieren und d) Überziehen mit einem elektrolytischen Niederschlag („Platinieren"). Im folgenden sollen die Ergebnisse der Abscheidungen auf den Platinblechen nach den genannten Bearbeitungen angeführt werden. Die ausgemessene Abscheidungsfläche betrug wie bei den bereits genannten Arbeiten wieder stets 1·377 cm².

**a) Aktive Fläche nach Behandeln mit feinem Schmirgelpapier.**

Hierher gehören die vier Systeme 4, 5, 6 und 7 in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten, wo die Oberfläche des Platins kurz vor dem Versuch durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 00000 blank gemacht worden war. Die Ergebnisse werden nachstehend unter Berücksichtigung der Ionenadsorption und in der für die Berechnung der Oberfläche geeigneten Form wiederholt.

[4] Abscheidung von Wismut auf Platin in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20°.

In der Tabelle 1 bedeuten die Werte von $x$ die Differenz der in der Ausgangslösung befindlichen und der insgesamt abgeschiedenen Wismutmenge, also die in Lösung gebliebene Wismutmenge in Millimol. Die angeführten $y$-Werte geben die elektrochemisch abgeschiedenen Wismutmengen in Millimol wieder. Sie wurden gewonnen, indem von den insgesamt abgeschiedenen immer 0·1% der in Lösung gebliebenen Wismutmenge abgezogen wurde. Es ist dies der praktisch konstante Prozentsatz der Ionenadsorption an Metallen, wie er aus Lösungen mit einem starken Überschuss anderer Ionen festgestellt worden war.

Tabelle 1.

Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem Platin.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | log $x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | log $y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $1·15 \cdot 10^{-6}$ | $2·72 \cdot 10^{-6}$ | 6·062 | 5·435 |
| 2 | $5·55 \cdot 10^{-7}$ | $3·32 \cdot 10^{-6}$ | 5·744 | 5·521 |
| 3 | $3·25 \cdot 10^{-6}$ | $3·92 \cdot 10^{-6}$ | 6·512 | 5·593 |
| 4 | $3·33 \cdot 10^{-6}$ | $3·85 \cdot 10^{-6}$ | 6·522 | 5·585 |
| 5 | $3·15 \cdot 10^{-5}$ | $4·42 \cdot 10^{-6}$ | 7·498 | 5·645 |
| 6 | $3·16 \cdot 10^{-5}$ | $4·27 \cdot 10^{-6}$ | 7·500 | 5·630 |
| 7 | $3·54 \cdot 10^{-4}$ | $4·23 \cdot 10^{-6}$ | 8·549 | 5·626 |

Die $x$- und $y$-Werte der Tabelle 1 sind in der Fig. 1 in logarithmischem Mass eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf

entsprechend der bereits früher besprochenen Abscheidungsgleichung wieder, wobei $y_0$, d. h. die maximal abscheidbare Wismutmenge, wie sie experimentell im Mittel gefunden wurde, $4{\cdot}31 \cdot 10^{-6}$ Millimol Wismut und die Angleichung an die experimentellen Punkte eine Konstante von $K = 5 \cdot 10^{-7}$ ergibt.

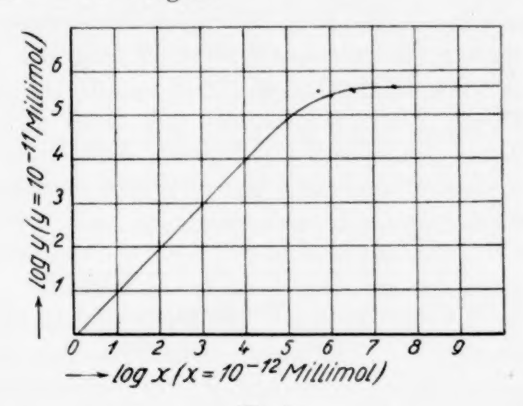



Fig. 1.

[5] Abscheidung von Blei auf Platin in 0·1 norm. Kalilauge im Wasserstoffstrom bei 20°.

Die in der Tabelle 2 angegebenen Werte von $x$ und $y$ wurden in derselben Weise wie bei dem vorangehenden System gewonnen. Die der Ionenadsorption zukommenden Beträge wurden hier nach der bereits mitgeteilten Isotherme in Anrechnung gebracht, weil bei diesem System kein starker Überschuss anderer Ionen vorliegt.

Tabelle 2.

Abscheidung von Blei auf wasserstoffbeladenem Platin.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | $\log x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | $\log y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $4{\cdot}73 \cdot 10^{-7}$ | $1{\cdot}44 \cdot 10^{-6}$ | 5·675 | 5·158 |
| 2 | $5{\cdot}33 \cdot 10^{-7}$ | $1{\cdot}65 \cdot 10^{-6}$ | 5·727 | 5·217 |
| 3 | $7{\cdot}86 \cdot 10^{-7}$ | $1{\cdot}61 \cdot 10^{-6}$ | 5·895 | 5·207 |
| 4 | $3{\cdot}50 \cdot 10^{-4}$ | $5{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$ | 8·544 | 5·728 |
| 5 | $3{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$ | $5{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$ | 8·551 | 5·7135 |

Die Logarithmen der $x$- und $y$-Werte sind in der Fig. 2 eingetragen. Die ausgezogene Kurve bringt den Verlauf entsprechend der

Abscheidungsgleichung wieder. Aus den experimentellen Werten ergibt sich dabei ein $y_0 = 5{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$ Millimol Blei und ein Kurvenverlauf entsprechend einer Konstante $K = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$.

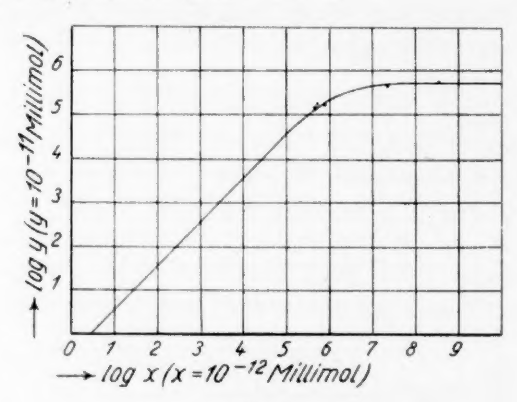



Fig. 2.

[6] Abscheidung von Blei auf Platin in 3·5 norm. Kalilauge im Wasserstoffstrom bei 20°.

Die Tabelle 3 bringt die $x$- und $y$-Werte der zwei bei diesem System ausgeführten Versuche. Der hier in Frage kommende Adsorptionsbetrag wurde durch die Bestimmung der Adsorption von Blei aus 3·5 norm. *KOH* an einem Goldblech unter gleichen Mengen- und Grössenverhältnissen wie bei Versuch Nr. 2 zu 0·15% der in Lösung gebliebenen Bleimenge ermittelt. Die Verwendung eines Platinbleches ist zu diesem Zweck nicht möglich, da bei Platin, wie wir gesehen haben, schon bei der Zersetzung des Wassers durch die Strahlen des radioaktiven Indicators eine Wasserstoffbeladung auftritt, die auch eine elektrochemische Abscheidung des Bleies bewirken würde.

Tabelle 3.
Abscheidung von Blei auf wasserstoffbeladenem Platin.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | $\log x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | $\log y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$ | 7·371 | 5·665 |
| 2 | $3{\cdot}46 \cdot 10^{-4}$ | $5{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$ | 8·539 | 5·7388 |

Der chemischen Gleichheit dieses Systems mit dem vorangehenden entsprechend wurden die beiden $x$- und $y$-Werte der Tabelle 3 eben-

falls in Fig. 2 eingetragen. Man sieht, dass der Verlauf der Kurve in Fig. 2 auch für dieses System [6] in Frage kommt.

### [7] Abscheidung von Polonium auf Platin in 0·1 norm. Salzsäure bei 20° (ohne Wasserstoffstrom).

Der Vollständigkeit halber soll auch noch dieses System angeführt werden, bei dem eine Wasserstoffbeladung des Platins nur dadurch eintritt, dass das Wasser durch die $\alpha$-Strahlen des Poloniums in der Lösung zersetzt wird. Die Bestimmung von $y_0$ geschah dabei allerdings nur durch einen Versuch[1]). Hier waren auf 0·083 cm² ausgemessener Fläche $4{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$ mg Polonium insgesamt abgeschieden worden. Davon sind der Ionenadsorption bei entsprechender Umrechnung nach der oben angeführten Isotherme $2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ mg Polonium zuzurechnen. Der dem $y_0$ entsprechende Rest ist dann, auf 1·377 cm² umgerechnet, $3{\cdot}31 \cdot 10^{-6}$ Millimol Polonium.

Auf den aktiven Flächen von Platin, das mit Schmirgelpapier Nr. 00000 aufgerauht wurde, wurden demnach bei einer ausgemessenen Fläche von 1·377 cm² maximal abgeschieden: $4{\cdot}31 \cdot 10^{-9}$ Mol Wismut oder $5{\cdot}26 \cdot 10^{-9}$ Mol Blei oder $3{\cdot}31 \cdot 10^{-9}$ Mol Polonium. In gleicher Weise, wie früher angegeben, lassen sich unter Berücksichtigung der Atomradien die diesen Mengen entsprechenden Flächen berechnen. Danach entspricht die Wismutmenge (1·82 Å) 3·00 cm², die Bleimenge (1·74 Å) 3·34 cm² und die Poloniummenge (1·95 Å) 2·82 cm², im Mittel also 2·99 cm². Umgerechnet auf 1 cm² ausgemessener Fläche ergibt sich somit eine aktive Fläche von 2·17 cm². Dieses Ergebnis besagt, dass bei Platin durch die Behandlung mit Schmirgelpapier Nr. 00000 annähernd die gesamte Metalloberfläche gegenüber Wasserstoff aktiv wird. Denn nach den Ergebnissen der voranstehenden Arbeit beträgt bei einer ausgemessenen Fläche von 1 cm² die absolute Oberfläche eines Metalls nach der gleichen Bearbeitung 2·526 cm². Die aktive Fläche des Platins wurde also nur um 14% kleiner als die wirkliche Metalloberfläche gefunden.

### b) Aktive Fläche nach Behandeln mit grobem Schmirgelpapier.

Bei der Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen hat sich gezeigt, dass die Oberfläche bei geschmirgelten Metallen unabhängig von der Korngrösse praktisch dieselbe ist. Es wurde nun unter-

[1]) Versuch Nr. 3 der Tabelle 7a in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten.

sucht, ob dies auch für die aktive Fläche bei Platin zutrifft. Die Bestimmung geschah durch Abscheidung von Wismut auf Platin in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° in der schon angegebenen Weise. Die Oberfläche des Platins wurde kurz vor dem Versuch durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 150 1 G blank gemacht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 eingetragen, wobei die Berechnung wie bei Tabelle 1 erfolgte.

Tabelle 4.

Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem Platin.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | log $x$ ($x = 10^{-12}$ Millimol) | log $y$ ($y = 10^{-11}$ Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $3{\cdot}67 \cdot 10^{-6}$ | $3{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$ | 6·565 | 5·544 |
| 2 | $3{\cdot}17 \cdot 10^{-5}$ | $4{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$ | 7·501 | 5·615 |

Die Logarithmen der $x$- und $y$-Werte der Tabelle 4 wurden in Fig. 1 eingetragen. Man sieht, dass sie sich gut an den Verlauf der Kurve anpassen, oder mit anderen Worten: die absolute aktive Fläche von Platin ist nach dem Schmirgeln, unabhängig von der Korngrösse des Schmirgelpapiers, praktisch gleich gross.

**c) Aktive Fläche nach Polieren.**

Die Bestimmung der aktiven Fläche von poliertem Platin geschah an blanken Platinblechen, wie sie von der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H. geliefert werden. Das Platinblech wurde vor der Abscheidung geglüht. In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Abscheidungen von Wismut in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° angegeben. Die Berechnung erfolgte wieder wie bei Tabelle 1.

Tabelle 5.

Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem Platin.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | Die der abgeschiedenen Menge entsprechende aktive Fläche in $cm^2$ (ausgemessene Fläche 1·377 $cm^2$) |
|---|---|---|---|
| 1 | $2{\cdot}71 \cdot 10^{-6}$ | $8{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$ | 0·609 |
| 2 | $2{\cdot}79 \cdot 10^{-6}$ | $7{\cdot}91 \cdot 10^{-7}$ | 0·549 |
| 3 | $2{\cdot}80 \cdot 10^{-6}$ | $7{\cdot}85 \cdot 10^{-7}$ | 0·546 |
| 4 | $3{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$ | $1{\cdot}87 \cdot 10^{-7}$ | 0·130 |

Es hat sich somit gezeigt, dass die abscheidende aktive Fläche bei den Versuchen der Tabelle 5 viel kleiner als sonst ist. Dass trotzdem die übliche Abscheidungszeit von 120 Minuten zur Erreichung der maximalen Abscheidung auch hier ausreichte, geht aus Versuch Nr. 3 hervor, bei dem die Abscheidungsdauer 195 Minuten betrug.

Hierher gehören auch die Ergebnisse der Abscheidung von Polonium auf blankem geglühtem Platin in 0·1 norm. Salzsäure bei 20° (ohne Wasserstoffstrom[1])). Die Abscheidung wird ermöglicht durch Beladung der aktiven Stellen mit dem Wasserstoff, der bei der Zersetzung des Wassers durch die $\alpha$-Strahlen des Poloniums gebildet wird. Die Versuchsergebnisse bei Verwendung einer genügend grossen Poloniummenge sind in der Tabelle 6 nochmals angegeben.

Tabelle 6. Abscheidung von Polonium auf Platin.

| Nr. | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol abgeschieden | Die der abgeschiedenen Menge entsprechende aktive Fläche in $cm^2$ (ausgemessene Fläche 1·377 $cm^2$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 5·00 · $10^{-8}$ | 1·40 · $10^{-7}$ | 0·119 |
| 2 | 3·63 · $10^{-7}$ | 1·03 · $10^{-7}$ | 0·088 |
| 3 | 7·56 · $10^{-7}$ | 2·06 · $10^{-7}$ | 0·176 |

Nun hatte die Bestimmung der aktiven Fläche an geschmirgeltem Platin nach oben bei einer ausgemessenen Fläche von 1 $cm^2$ eine Fläche von 2·17 $cm^2$ ergeben. Für die aktive Fläche von blank poliertem Platin wurde (bei verschiedenen Proben) hier pro Quadratzentimeter ausgemessene Fläche eine Fläche von 0·44 bis 0·064 $cm^2$ gefunden. Sie beträgt also nur $^1/_5$ bis $^1/_{30}$ der ersteren.

Über die Verteilung der aktiven Stellen auf der gesamten polierten Platinfläche liess sich eine gewisse Aussage durch eine Radiographie machen, da beim Auflegen des Platinbleches auf eine photographische Platte die Verteilung der niedergeschlagenen Atome durch die Strahlen der beigemischten isotopen radioaktiven Atomart sichtbar gemacht wird. Eine solche Radiographie eines polierten Platinbleches, auf dem Wismut mit Thorium C niedergeschlagen war, zeigt auf der ganzen Fläche eine praktisch homogene Schwärzung. Dasselbe war auch bei einer Radiographie eines fein geschmirgelten Platinbleches der Fall, auf dem ebenfalls Wismut mit Thorium C niedergeschlagen war. Diese Ergebnisse lassen darauf schliessen, dass nicht nur beim geschmirgelten

[1]) Tabelle 7b in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten.

Platin, wo der grösste Teil der Metalloberfläche aktiv ist, sondern auch beim polierten Platin die aktiven Stellen auf der gesamten Metallfläche gleichmässig verteilt sind.

### d) Aktive Fläche nach Platinieren.

Die Bestimmungen der aktiven Fläche von platiniertem Platin wurden durch Abscheidungen von Wismut in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20° ausgeführt. Die Platinierung erfolgte durch kathodische Abscheidung aus einer 2·5%igen Lösung von $H_2PtCl_6$ (4 Volt und 0·015 A).

Die Ergebnisse der Abscheidungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Dabei wurde als Anteil der Ionenadsorption an der abgeschiedenen Gesamtmenge entsprechend der, wie sich herausstellte, etwa siebenmal grösseren wirklichen Oberfläche 0·7% der in Lösung gebliebenen Menge angesetzt.

Tabelle 7. Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem platiniertem Platin.

| Nr. | Dauer der Platinierung in Minuten | $x$ = Millimol in Lösung geblieben | $y$ = Millimol elektrochemisch abgeschieden | Die der abgeschiedenen Menge entsprechende aktive Fläche in cm² (ausgemessene Fläche 1·377 cm²) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1{\cdot}43 \cdot 10^{-5}$ | 9·93 |
| 2 | 60 | $3{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$ | $2{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$ | 17·8 |
| 3 | 157 | $3{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$ | $3{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$ | 23·2 |

Man sieht also, dass durch das Platinieren eine aktive Oberfläche geschaffen wird, die rund eine Grössenordnung grösser als beim geschmirgelten Platin, und rund zwei Grössenordnungen grösser als beim polierten Platin ist. Zur Erleichterung einer Vorstellung über die Grösse der aktiven Fläche beim platinierten Platin sollen die Unebenheiten in der schon früher ausgeführten Weise in idealisierter Form betrachtet werden.

Entsprechend dem Versuch Nr. 3 der Tabelle 7 verhält sich beim platinierten Platin die ausgemessene Oberfläche ($g$) zur aktiven Oberfläche (2a) wie 1:16·85. Wir denken uns nun die ausgemessene Fläche in eine beliebige Anzahl von Quadraten eingeteilt und diese als Grundflächen von Pyramiden mit vier gleichen (freiliegenden) Seiten. Es verhält sich dann die Summe der Grundflächen zu der Summe der vier Seiten der Pyramiden wie die ausgemessene Oberfläche zu der

wirklichen, wenn ein Schnitt längs der Achse und senkrecht zu zwei Seiten der Grundfläche dieser Pyramiden einen bestimmten Winkel $\alpha$ einschliesst. Dieser Winkel $\alpha$ berechnet sich aus obigem Verhältnis nach $\sin\frac{\alpha}{2} = \frac{g}{2a}$ zu $\alpha = 6{\cdot}8^\circ$ (siehe Fig. 3).

Die angegebenen Beispiele dürften gezeigt haben, dass es mit der hier angewandten Methode möglich ist, die absolute Oberfläche der für Wasserstoff aktiven Flächen von Edelmetallen zu bestimmen. Die Methode könnte unter entsprechender Abänderung des Verfahrens auch für die Bestimmung der aktiven Fläche von Platinmohr usw. Anwendung finden. Und da anzunehmen ist, dass die katalytische Aktivität mit der Adsorptionsfähigkeit der aktiven Stellen für Wasserstoff parallel geht, ist auf diesem Wege durch entsprechende katalytische Vergleiche auch an die Möglichkeit einer absoluten Eichung von anderen aktiven Flächen zu denken.

Fig. 3.

## Zusammenfassung.

Bei der Beladung von Platin mit Wasserstoff wird dieser nur an den aktiven Stellen elektromotorisch wirksam. Der an diesen Stellen abgeschiedene Wasserstoff lässt sich durch edlere Ionen in einatomarer Schicht ersetzen. Hierdurch ergibt sich eine Methode zur Absolutbestimmung der aktiven Fläche von Platin. Diese Bestimmung führt zu folgendem Resultat.

Die aktive Fläche von geschmirgeltem Platin ist mehr als doppelt so gross, als die ausgemessene Fläche, und beträgt etwa 85% der wahren Metalloberfläche.

Nach dem Polieren ist die aktive Fläche von Platin eine Grössenordnung kleiner (für verschiedene Proben $^1/_{30}$ bis $^1/_5$) und nach dem Platinieren eine Grössenordnung grösser als nach dem Schmirgeln.

# Die Nitramidkatalyse in isoamylalkoholischer Lösung.

## Nitramidkatalytische Studien. IV.

Von

**J. N. Brönsted und John E. Vance**[1]).

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Kopenhagen.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 32.)

Die Zersetzung des Nitramids $H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$ in isoamylalkoholischer Lösung ist ein basenkatalytischer Vorgang. Wie in wässeriger Lösung steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit in gesetzmässiger Weise mit der Stärkekonstante des basischen Katalysators. Die Ergebnisse sind mit der protolytischen Theorie der Säure- und Basenkatalyse in Übereinstimmung.

### 1. Einleitung.

Der kinetische Verlauf der Nitramidzersetzung ist bisher nur in wässeriger Lösung studiert worden[2]). Es hat sich gezeigt, dass es sich hier um eine basenkatalytische Reaktion handelt, die mit der erweiterten Theorie der Säure- und Basenkatalyse gut übereinstimmt. Da es von Interesse ist, die Natur der Reaktion auch in nicht wässeriger Lösung von denselben Gesichtspunkten zu studieren, haben wir in dieser Arbeit die Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Lösungen untersucht. Dieses Lösungsmittel ist wie Wasser amphiprot und bietet somit für die Reaktion in gewissen Hinsichten ähnliche Bedingungen dar. In anderen Hinsichten ist es aber nicht sehr wasserähnlich, die Dielektrizitätskonstante z. B. ist viel kleiner. Aus diesem Grunde wird die Behandlung der Elektrolytgleichgewichte, die für die katalytischen Erscheinungen von Bedeutung sind, weniger einfach.

Wie in wässeriger Lösung ist die Zersetzung des Nitramids auch in amylalkoholischen Lösungen aus zwei Summanden zusammenzu-

---

[1]) JOHN E. VANCE, Sterling Research Fellow of Yale University 1930 bis 1931.
[2]) BRÖNSTED und PEDERSEN, Z. physikal. Ch. **108**, 185. 1924. BRÖNSTED und DUUS, Z. physikal. Ch. **117**, 299. 1925. BRÖNSTED und VOLQVARTZ, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 211. 1931.

setzen, eine „spontane" und eine katalytische Reaktion. Die erstgenannte, die auch als eine Lsöungsmittelkatalyse aufgefasst werden kann, verläuft mit konstanter Geschwindigkeit, unabhängig von den zugesetzten Katalysatoren.

Die benutzten Katalysatorbasen waren von zwei verschiedenen Typen. Teils elektrisch ungeladene Basen wie Anilin, teils Anionenbasen wie das Phenylacetation. Im Gegensatz zur Wasserreaktion zeigt sich ferner in der amylalkoholischen Lösung eine wahrnehmbare katalytische Wirkung von starken Säuren wie Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure. Um den von der protolytischen Reaktion mit dem Lösungsmittel herrührenden Komplikationen zu entgehen, wurden in allen Basenversuchen gewisse Mengen der korrespondierenden Säuren zugesetzt, d. h. es wurde in einfachen Puffersystemen gearbeitet.

## 2. Experimentelle Methode.

Der Reaktionsverlauf wurde, wie früher, durch Messung der die Entwicklung des Stickstoffoxyduls begleitenden Drucksteigerung verfolgt. Der Apparat war derselbe, wie er in einer Untersuchung über die Zersetzung des Diazoessigesters[1]) benutzt worden war. Es wurden vier Zersetzungsapparate angewandt, worin bei einer Nitramidkonzentration von 0·02 mol., die in allen Versuchen benutzt wurde, Drucksteigerungen von 50 bis 75 mm *Hg* gemessen wurden. Die Ablesegenauigkeit war 0·1 mm.

Die angewandten Materialien waren die besten käuflichen Präparate, durch Rekristallisation und Redestillation gereinigt. Der Isoamylalkohol war durch wiederholte Destillation von Wasser befreit. Der Siedepunkt war 130° bis 131°. Verschiedene Präparate des Alkohols ergaben ganz identische Versuchsresultate.

Die Versuchslösungen wurden aus Standardlösungen bekannter Konzentration bereitet. In solchen Fällen, wo Esterifikation von Säurelösungen zu befürchten war, wurden die Lösungen jedesmal frisch hergestellt.

Der Reaktionsverlauf zeigte sich in allen Versuchen streng von erster Ordnung. Die Reaktionskonstante wurde nach der entsprechenden Gleichung:

$$\log \frac{c}{c_0} = -kt,$$

[1]) Brönsted und Bell, J. Am. chem. Soc. 53, 2478. 1931.

wo log dekadische Logarithmen und $t$ die Zeit in Minuten angibt, graphisch ermittelt.

Die Versuchstemperatur war 20°.

### 3. Die spontane Reaktion.

Reine wässerige Lösungen von Nitramid zersetzen sich ein wenig schneller als Lösungen, die starke Säure enthalten. Dies rührt von der elektrolytischen Dissoziation des Nitramids her:

$$H_2N_2O_2 + H_2O \rightarrow HN_2O_2' + H_3O^{\cdot},$$

für welche bei 15° die Dissoziationskonstante $2{\cdot}55 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden ist[1]).

Auch in amylalkoholischer Lösung muss man zur Ermittlung der spontanen Reaktion Säure zugeben, sonst ist der Reaktionsverlauf nicht einfach. Es tritt aber hier die Komplikation auf, dass starke Säure die Zersetzung in gewissem Sinne beschleunigt. Nimmt man schwächere Säure, ist die Möglichkeit vorhanden, dass die durch Dissoziation gebildete korrespondierende Base katalytisch wirksam wird.

Aus den später angegebenen katalytischen Konstanten kann man jedoch schliessen, dass die Katalyse in gewissen verdünnten Säurelösungen gegen die spontane Zersetzung vernachlässigt werden kann. Die mit solchen Lösungen ausgeführten Versuche sind unten verzeichnet.

Tabelle 1. Spontane Zersetzung des Nitramids in isoamylalkoholischer Lösung. $t = 20°$.

| Lösung | $k_0$ |
|---|---|
| $HCl$ (extrapoliert) . . . . . . . . . . . | $0{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$ |
| $CCl_3COOH$ 0·001 mol. . . . . . . . . . | $0{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_6H_5NH_3^{\cdot} \cdot ClO_4'$ 0·001 mol. . . . . . . | $0{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$ |
| $p$-$CH_3C_6H_4NH_3^{\cdot}ClO_4'$ 0·001 mol. . . . | $0{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$ |
| Wahrscheinlichster Wert . . . . . . . | $0{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$ |

Die spontane Reaktion ist so langsam, dass sie für die meisten Bestimmungen des katalytischen Effekts praktisch vernachlässigt werden kann.

1) Brönsted und King, J. Am. chem. Soc. **49**, **193**. **1927**.

**4. Katalyse durch elektrisch ungeladene Basenmoleküle.**

Die folgenden Basen wurden untersucht: *p*-Chloranilin, Anilin, *p*-Toluidin und *p*-Anisidin. Die Säure wurde teils als freie Trichloressigsäure oder Chlorwasserstoff, teils als die Perchlorate der mit den Basen korrespondierenden Säuren, z. B. Aniliniumperchlorat zugesetzt.

In den nachfolgenden Tabellen sind in der zweiten Spalte die stöchiometrische Molarität des zugesetzten oder gebildeten Salzes und in der vierten Spalte die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante des Versuchs verzeichnet. Die protolytischen Reaktionen der Basen mit zugesetzten Fremdsäuren sind als praktisch vollständig verlaufend angesehen. Z. B. ist in der Mischung von Anisidin mit Trichloressigsäure die Reaktion:

$$CH_3OC_6H_4.NH_2 + CCl_3COOH \rightarrow CH_3OC_6H_4NH_3^{\cdot} + CCl_3COO'$$

als praktisch nicht reversibel angesehen. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass die Ergebnisse von der Natur, d. h. der Stärke der zugesetzten starken Säure, weitgehend unabhängig gefunden wurden. Eine teilweise Assoziation der gebildeten Ionen ist wohl wahrscheinlich, scheint aber für die katalytische Wirkung von untergeordneter Bedeutung. In den nachfolgenden Tabellen sind die stöchiometrischen Molaritäten der Pufferkonstituenten und die entsprechenden monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten $k$ angeführt.

a) *p*-Chloranilin. Die Lösungen waren aus *p*-Chloranilin und freier Trichloressigsäure hergestellt.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen *p*-Chloranilinpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | *p*-*Cl*-Anilin | *p*-*Cl*-Anilinium-trichloracetat | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 81 | 0·0190 | 0·001 | 1·70 |
| 72 | 0·0500 | 0·00103 | 4·37 |
| 73 | 0·0498 | 0·00517 | 4·64 |
| 74 | 0·0499 | 0·00309 | 4·47 |
| 77 | 0·060 | 0·00103 | 5·26 |
| 78 | 0·069 | 0·00101 | 6·31 |
| 79 | 0·067 | 0·00303 | 6·12 |
| 80 | 0·065 | 0·005 | 5·99 |
| 82 | 0·089 | 0·001 | 8·04 |
| 76 | 0·100 | 0·00103 | 9·22 |

b) Anilin. Die Pufferlösungen wurden aus Anilin und festem Aniliniumperchlorat bereitet.

Tabelle 3. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Anilinpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | Anilin | Anilinium-perchlorat | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 44 | 0·02 | 0·0025 | 6·61 |
| 41 | 0·03 | 0·01 | 9·93 |
| 35 | 0·04 | 0·01 | 13·2 |
| 30 | 0·05 | 0·01 | 16·8 |
| 48 | 0·055 | 0·001 | 18·4 |
| 47 | 0·055 | 0·01 | 18·7 |
| 46 | 0·055 | 0·04 | 21·2 |
| 43 | 0·06 | 0·01 | 20·6 |
| 40 | 0·07 | 0·01 | 25·3 |
| 39 | 0·08 | 0·01 | 27·5 |
| 37 | 0·09 | 0·01 | 31·5 |
| 42 | 0·11 | 0·01 | 40·1 |
| 36 | 0·15 | 0·01 | 55·4 |
| 34 | 0·20 | 0·00096 | 76·8 |
| 33 | 0·20 | 0·04 | 78·1 |

c) *p*-Toluidin. Zur Darstellung der Pufferlösungen wurden teils *p*-Toluidin und *p*-Toluidiniumperchlorat gemischt, teils Trichloressigsäure zur *p*-Toluidinlösung zugesetzt.

Tabelle 4. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen *p*-Toluidinpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | *p*-Toluidin | *p*-Toluidinium-perchlorat | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 56 | 0·01 | 0·001 | 8·98 |
| 64 | 0·01 | 0 | 10·8 |
| 60 | 0·02 | 0·01 | 20·0 |
| 54 | 0·02 | 0·005 | 19·8 |
| 59 | 0·02 | 0·001 | 19·2 |
| 61 | 0·02 | 0·0002 | 18·8 |
| 62 | 0·02 | 0·00005 | 20·0 |
| 63 | 0·02 | 0 | 22·3 |
| 53 | 0·03 | 0·001 | 29·0 |
| 57 | 0·04 | 0·001 | 37·7 |
| 55 | 0·05 | 0·001 | 48·5 |
| 65 | 0·05 | 0 | 52·8 |
| | | *p*-Toluidinium-trichloracetat | |
| 69 | 0·030 | 0·001 | 27·0 |
| 70 | 0·050 | 0·001 | 49·4 |

d) *p*-Anisidin. Zu den Lösungen des *p*-Anisidins wurde zur Lösung der Base teils Trichloressigsäure, teils Chlorwasserstoff (gasförmiger) zugesetzt.

Tabelle 5. **Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen *p*-Anisidinpuffern.** $t = 20°$.

| Nr. | *p*-Anisidin | *p*-Anisidinium-trichloracetat | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 135 | 0·0090 | 0·00101 | 19·1 |
| 144 | 0·0140 | 0·001 | 33·8 |
| 136 | 0·0190 | 0·00101 | 44·4 |
| 140 | 0·0290 | 0·00101 | 72·5 |
| | | *p*-Anisidinium-chlorid | |
| 149 | 0·0123 | 0·0137 | 35·9 |
| 150 | 0·0173 | 0·0137 | 51·4 |
| 151 | 0·0223 | 0·0137 | 64·5 |
| 156 | 0·0220 | 0·00102 | 60·1 |
| 154 | 0·0170 | 0·00102 | 45·8 |
| 153 | 0·0120 | 0·00102 | 31·2 |

Aus den Daten in Tabelle 4 ersieht man, dass die Geschwindigkeit bei bestimmter Basenkonzentration grösser ist, wenn keine Säure zugesetzt wird. Dies ist verständlich, denn nicht nur werden in einer so basischen Lösung Alkoholationen, die stark katalytisch wirksam sind, gebildet, sondern auch das Nitramid selbst wird ein wenig dissoziiert. Solche Werte, die ohne Säurezusatz gefunden werden, dürfen dann nicht zur Berechnung der Katalysenkonstante benutzt werden. Zur Elimination dieser Wirkung ungenügender Azidität genügen aber sehr kleine Säurekonzentrationen, und man bekommt in einem gewissen Aziditätsbereich konstante Geschwindigkeit. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die Katalyse den verschiedenen Basenmolekülen zugeschrieben

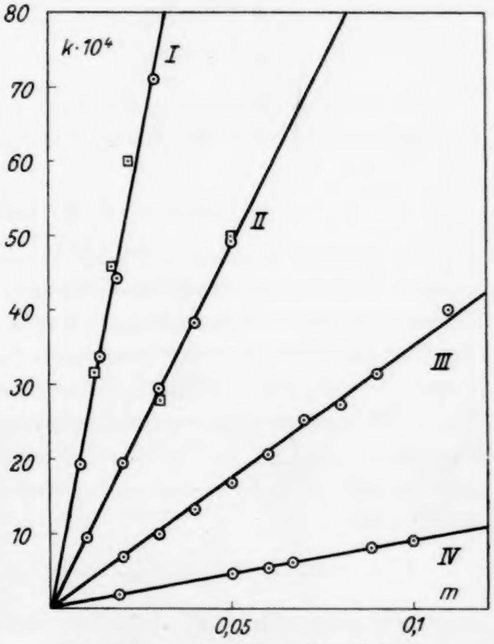



Fig. 1. *I* *p*-Anisidin. *II* *p*-Toluidin. *III* Anilin. *IV* *p*-*Cl*-Anilin.

werden muss, in Übereinstimmung mit der protolytischen Theorie der Katalyse. Bei grösserer Säurekonzentration erweist sich wiederum, besonders in den Anisidinversuchen, ein geringer Zuwachs in der Geschwindigkeit, dessen Natur nicht aufgeklärt wurde. Für die Interpretation der Versuche im allgemeinen ist dieser Effekt doch ohne Bedeutung. Nur müssen für die Berechnung der Katalysenkonstante der Basen die Versuche in zu stark saurer Lösung ausgeschaltet werden.

Die übriggebliebenen Daten sind in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Man sieht, wie die Geschwindigkeit mit der Basenkonzentration linear ansteigt in Abhängigkeit von der Natur der angewandten Basen. Bei Anilin erweist die Katalysekurve bei höherer Konzentration eine geringe Krümmung.

Die molaren Katalysenkonstanten $k_1 = \frac{k}{m}$, als die Neigung der vier Katalysatorgeraden ausgedrückt, sind folgende:

| | |
|---|---|
| *p*-Chloranilin . . . . | $0{\cdot}92 \cdot 10^{-2}$ |
| Anilin . . . . . . . | $3{\cdot}32 \cdot 10^{-2}$ |
| *p*-Toluidin . . . . . | $9{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ |
| *p*-Anisidin . . . . . | $25{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ |

Die wichtige Beziehung zwischen den Katalysatorkonstanten und den Stärkekonstanten der Basen soll unten behandelt werden.

### 5. Katalyse durch Anionenbasen.

Die benutzten Basen waren die Anionen der Phenylessig-, Mandel-, Salicyl-, Dichloressig- und Trichloressigsäure. Die meisten Salze dieser Säuren sind sehr schwerlöslich in Amylalkohol. Nur das Natriumsalz der Phenylessigsäure zeigt genügende Löslichkeit, von den anderen Säuren musste das Tetramethylammoniumsalz angewandt werden. Wie in der vorigen Reihe wurde auch hier in einfachen Pufferlösungen gearbeitet. Dies ist um so mehr in diesem Falle notwendig, als die protolytische Reaktion elektrisch geladener Basen mit dem Lösungsmittel z. B.

$$C_6H_5.CH_2COO' + C_5H_{11}OH \rightarrow C_6H_5CH_2COOH + C_5H_{11}O'$$

in viel grösserem Massstabe verlaufen muss als im Falle von elektrisch neutralen Basen, die in wässeriger Lösung dieselbe Basenstärke besitzen.

Tabelle 6.

Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Trichloracetatpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | Trichlor-acetation | Trichloressig-säure | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 103 | 0·001 | 0·001 | 0·17 |
| 197 | 0·004 | 0·1 | 0·51 |
| 199 | 0·007 | 0·035 | 0·49 |
| 195 | 0·007 | 0·08 | 0·65 |
| 194 | 0·007 | 0·10 | 0·69 |

Tabelle 7.

Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Dichloracetatpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | Dichlor-acetation | Dichloressig-säure | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 192 | 0·004 | 0·10 | 2·39 |
| 188 | 0·01 | 0·01 | 6·13 |
| 189 | 0·01 | 0·05 | 5·61 |
| 190 | 0·01 | 0·08 | 5·65 |
| 186 | 0·02 | 0·05 | 11·24 |
| 187 | 0·02 | 0·10 | 10·38 |

Tabelle 8.

Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Salicylatpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | Salicylation | Salicylsäure | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 160 | 0·001 | 0·001 | 20·9 |
| 165 | 0·001 | 0·005 | 19·6 |
| 157 | 0·002 | 0·001 | 40·5 |
| 166 | 0·002 | 0·005 | 38·4 |
| 158 | 0·003 | 0·001 | 61·8 |
| 162 | 0·003 | 0·005 | 57·5 |
| 161 | 0·004 | 0·001 | 81·7 |
| 163 | 0·004 | 0·005 | 76·1 |
| 170 | 0·005 | 0·0005 | 105·6 |
| 159 | 0·005 | 0·001 | 100·0 |
| 164 | 0·005 | 0·005 | 95·1 |
| 168 | 0·005 | 0·01 | 94·4 |

Tabelle 9. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Mandelatpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | Mandelation | Mandelsäure | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 175 | 0·0004 | 0·001 | 8·90 |
| 184 | 0·0004 | 0·02 | 5·84 |
| 174 | 0·0008 | 0·001 | 17·7 |
| 183 | 0·0008 | 0·02 | 12·4 |
| 176 | 0·002 | 0·001 | 41·2 |
| 182 | 0·002 | 0·02 | 34·0 |
| 179 | 0·004 | 0·0005 | 91·5 |
| 177 | 0·004 | 0·001 | 82·8 |
| 178 | 0·004 | 0·005 | 75·6 |
| 180 | 0·004 | 0·01 | 71·4 |
| 181 | 0·004 | 0·02 | 70·4 |

Tabelle 10. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Phenylacetatpuffern. $t = 20°$.

| Nr. | Phenyl-acetation | Phenylessig-säure | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 133 | 0·0001 | 0·0005 | 16·8 |
| 145 | 0·0001 | 0·001 | 17·4 |
| 146 | 0·0001 | 0·005 | 20·0 |
| 134 | 0·0002 | 0·0005 | 33·2 |
| 91 | 0·0002 | 0·001 | 35·5 |
| 130 | 0·0002 | 0·005 | 37·4 |
| 137 | 0·0003 | 0·0005 | 48·4 |
| 93 | 0·0003 | 0·001 | 52·5 |
| 131 | 0·0003 | 0·005 | 53·7 |
| 138 | 0·0004 | 0·0005 | 65·5 |
| 147 | 0·0004 | 0·001 | 67·5 |
| 132 | 0·0004 | 0·005 | 71·8 |
| 141 | 0·0005 | 0·0005 | 78·3 |
| 142 | 0·0005 | 0·001 | 84·7 |
| 143 | 0·0005 | 0·005 | 88·0 |

Neben dem zu erwarteten Einfluss der Basenkonzentration zeigt sich in diesen Tabellen zugleich eine nicht unbedeutende Wirkung der zugesetzten Säure. In der Salicylatkatalyse zeigt sich bei allen Basenkonzentrationen eine Erhöhung der Geschwindigkeit um etwa 6 %, wenn die Säurekonzentration von 0·001 auf 0·005 ansteigt. Beim Mandelation ist die Wirkung noch stärker, und beim Phenylacetation zeigt sich eine Wirkung in der entgegengesetzten Richtung. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Säurezusatz konnte als Säurekatalyse gedeutet werden. Die Wirkung der Säuren, wenn allein, ist aber viel kleiner wie aus den Daten in Tabelle 11 zu ersehen. Eine ein-

fache Säurekatalyse konnte daher als Erklärung der Beobachtung nicht angenommen werden. Erniedrigung der Geschwindigkeit wäre zu erwarten, wenn die Basen in gewissem Massstabe protolytisch mit den Lösungsmitteln reagierten. Diese Erscheinung sollte sich aber insbesondere im Falle der schwächeren Säuren erweisen. Es scheint also für den beobachteten Effekt keine einfache Erklärung sich darzubieten. Ob eine kombinierte Säurebasenkatalyse hier vorliegt, kann nur durch weitere Versuche entschieden werden.

Die hier erwähnte Anomalie ist immerhin für die Katalyse nur von geringer Bedeutung im Vergleich mit dem Einfluss der Konzentration und der Basenkonstante des Katalysators. Um diesen Einfluss zu prüfen, haben wir die Werte der Versuchskonstante für eine bestimmte Säurekonzentration 0·001 mol. benutzt. Wenn man diese Konstanten gegen die Basenkonzentration absetzt, so bekommt man, wie Fig. 2 erweist, gerade Linien. Die Katalysengeschwindigkeit ist also der Basenkonzentration proportional. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich die unten angeführte molare Konstante:

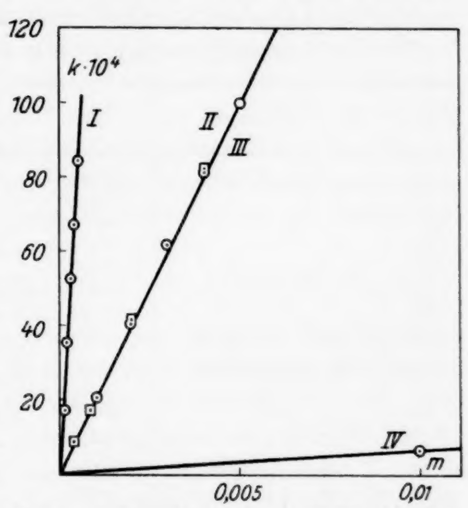


Fig. 2. *I* Phenylacetation. *II* Mandelation. *III* Salicylation. *IV* Dichloracetation.

$$k_1 = \frac{k}{m}$$

| | |
|---|---|
| Trichloracetation . . . | 0·70·10⁻² |
| Dichloracetation . . . | 6·3 ·10⁻² |
| Salicylation . . . . . | 202 ·10⁻² |
| Mandelation . . . . . | 207 ·10⁻² |
| Phenylacetation . . . | 1700 ·10⁻² |

Die spontane Reaktion spielt in diesen Versuchen keine Rolle und ist vernachlässigt worden.

### 6. Über die Wirkung der Säurekomponente.

Folgende Werte sind erhalten in Lösungen, zu denen nur die Säurekomponente des Puffers zugesetzt worden ist. $m$ ist die molare Konzentration der Säure.

Tabelle 11. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Säurelösungen.

| Nr. | Säure | $m$ | $k \cdot 10^4$ | $k - k_0$ | $\frac{k - k_0}{m} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | Salzsäure | 0·0963 | 12·7 | 12·6 | 131 |
| 110 | „ | 0·0803 | 10·3 | 10·2 | 138 |
| 111 | „ | 0·0601 | 7·6 | 7·5 | 124 |
| 101 | „ | 0·0306 | 3·50 | 3·36 | 110 |
| 112 | „ | 0·0084 | 0·90 | 0·76 | 90 |
| 114 | „ | 0·0066 | 0·72 | 0·58 | 88 |
| 121 | „ | 0·0041 | 0·55 | 0·41 | 100 |
| 122 | „ | 0·0024 | 0·37 | 0·23 | 96 |
| 104 | Bromwasserstoff | 0·0969 | 13·0 | 12·9 | 132 |
| 105 | „ | 0·0701 | 9·0 | 8·8 | 126 |
| 109 | „ | 0·0480 | 6·1 | 6·0 | 124 |
| 108 | „ | 0·0255 | 3·02 | 2·88 | 113 |
| 68 | Trichloressigsäure | 0·1 | 0·33 | 0·19 | 1·9 |
| 94 | „ | 0·001 | 0·13 | 0 | 0 |
| 52 | Pikrinsäure | 0·001 | 0·23 | 0·09 | 90 |
| 185 | Mandelsäure | 0·02 | 0·37 | 0·23 | 115 |
| 193 | „ | 0·001 | 0·24 | 0·10 | 110 |
| 167 | Salicylsäure | 0·02 | 0·22 | 0·08 | 400 |
| 152 | „ | 0·001 | 0·22 | 0·08 | 80 |
| 90 | Phenylessigsäure | 0·1 | 3·27 | 3·13 | 31·3 |
| 96 | „ | 0·01 | 2·47 | 2·33 | 233 |
| 98 | „ | 0·0001 | 1·43 | 1·29 | 1290 |
| 202 | Essigsäure | 0·1 | 2·62 | 2·48 | 25 |
| 201 | „ | 0·001 | 0·53 | 0·39 | 390 |

Aus diesen Daten sind verschiedene wichtige Schlüsse zu ziehen. Zunächst bemerken wir, dass die molare Katalysenkonstante für Chlorwasserstoff über ein grosses Konzentrationsgebiet annähernd konstant und der molaren Konstante für Bromwasserstoff in demselben Konzentrationsgebiet gleich ist. Daraus muss man schliessen, dass die beiden Säuren praktisch vollständig dissoziiert sind, und dass der Katalysator das Wasserstoffion, d. h. das $(C_5H_{11})OH_2^{\cdot}$-Ion ist. Die Annahme einer Säurekatalyse durch undisoziierte Halogenwasserstoffmoleküle oder eine Basenkatalyse durch die Halogenidionen würde

nämlich eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Natur und der Konzentration der Säure mit sich führen. Die Nitramidzersetzung ist also säurekatalytisch beeinflusst. Die Wirkung der Säuren ist aber sehr gering im Vergleich mit der Wirkung von Basen mit gleichen konventionellen Stärkekonstanten. Für die schwächeren Säuren ist die Wirkung so klein, dass die gefundenen Zahlenwerte als sehr unsicher bezeichnet werden müssen. Tatsächlich ist die Reaktion in Lösungen solcher Säuren unzweifelhaft eine basenkatalytische, von den durch protolytische Reaktion gebildeten Molekülen der korrespondierenden Basen. Wenn dies der Katalysenmechanismus ist, wird bei konstanter Säurekonzentration nach klassischer Dissoziationsberechnung die Katalysenkonstante des Versuchs mit der Stärkekonstante der Säure annähernd nach

$$k = B \cdot K^{-0 \cdot 65},$$

wo $B$ eine Konstante ist, berechnet werden können. Man versteht dann, warum die Wirkung für die schwächsten Säuren am grössten ist und warum die molare Konstante mit der Verdünnung ansteigt. Für Säuren mittlerer Stärke, wie Trichloressigsäure, ist vielleicht sowohl eine säure- wie eine basenkatalytische Wirkung vorhanden. Um weitere Schlüsse zu erlauben, sind jedoch wegen der Kleinheit der Wirkung die Daten nicht genügend genau.

### 7. Katalyse durch Kationenbasen.

Es ist früher gezeigt worden, dass die zweifach positiven Ionenbasen in wässeriger Lösung auf die Nitramidzersetzung einen besonders starken katalytischen Effekt ausüben. Wir haben daher auch in amylalkoholischer Lösung die Wirkung einer solchen Base untersucht, und zwar wurde für diesen Zweck das Hydroxopentamminkobaltion angewandt.

Salze der mehrwertigen Kobaltammoniakionen sind in Amylalkohol im allgemeinen sehr schwer löslich. Genügende Löslichkeit wurde an das Roseokobaltcymolsulfonat:

$$\left[Co\,{}^{H_2O}_{(NH_3)_5}\right][C_6H_3(CH_3)_2SO_3]_3$$

gefunden, dessen gesättigte Lösung bei 20° 0·00057 mol. ist. Folgende Zahlen wurden in Lösungen dieser Konzentration des Salzes und verschiedenen Trichloressigsäurekonzentrationen erhalten:

Tabelle 12. Geschwindigkeit der Nitramidzersetzung in isoamylalkoholischen Lösungen von Roseokobaltcymolsulfonat und Trichloressigsäure. $t = 20°$.

| Roseosalz | Trichloressigsäure | $k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 0·00057 | 0·00067 | 0·82 |
| 0·00057 | 0·00053 | 3·87 |
| 0·00057 | 0·00019 | 154·5 |
| 0·00057 | 0 | 275·0 |

Wie ersichtlich, steigt die Katalyse ausserordentlich mit abnehmender Säurekonzentration. Dies rührt daher, dass der Katalysator das Hydroxoion ist, das durch protolytische Dissoziation des Roseoions entsteht:

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdots} \rightarrow \left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}.$$

Diese Reaktion ist sehr unvollständig. In wässeriger Lösung beträgt die Dissoziationskonstante des Roseoions $2·0 \cdot 10^{-6}$. Wenn auch grösser in amylalkoholischer Lösung als in Wasser, muss die Katalysatorkonzentration doch sehr gering sein, schätzungsweise kann man $10^{-4}$ als Maximalwert setzen. Dies würde einer molaren Katalysenkonstante von etwa 275 entsprechen. Also ein viel höherer Wert als für andere Typen von ähnlicher Basenstärke.

## 8. Diskussion.

Nachdem wir in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt haben, dass die Zersetzung des Nitramids in isoamylalkoholischer Lösung wie in Wasser ein basenkatalytischer Vorgang ist, worin die Wirkung den verschiedenen Basenmolekülen selbst, nicht etwa der mit dem Lösungsmittel als Säure korrespondierenden Anionenbase, zugeschrieben werden kann, muss die wichtige Frage beantwortet werden, wie die Katalysenkonstanten von der Stärkekonstante sowie vom elektrischen Typus der Basen abhängig sind. Es würde natürlich am besten sein, wenn man für diese Aufgabe die Stärkekonstanten in isoamylalkoholischen Lösungen benutzen könnte. Die Konstanten sind aber für solche Lösungen nicht bekannt, und die Bestimmung derselben ist wegen der niedrigen Dielektrizitätskonstante des Alkohols mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden. Wir haben daher zunächst die molaren Katalysekonstanten $k_1$ für amylalkoholische Lösungen mit den Stärkekonstanten für wässerige Lösung verglichen. Die nötigen Daten sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13. **Zusammenhang zwischen Katalysenkonstanten und Stärkekonstanten der Basen.** $t = 20°$.

| | $K_S \cdot 10^5$ | $\log K_B$ | $k_1$ | $\log k_1$ |
|---|---|---|---|---|
| *p-Cl*-**Anilin** | 9·8 | 4·01 | 0·0092 | $\bar{3}$·96 |
| **Anilin** | 2·06 | 4·69 | 0·0332 | $\bar{2}$·52 |
| *p*-**Toluidin** | 0·70 | 5·15 | 0·098 | $\bar{2}$·99 |
| *p*-**Anisidin** | 0·30 | 5·52 | 0·050 | $\bar{1}$·40 |
| **Dichloracetation** | 5000 | 1·30 | 0·063 | $\bar{2}$·80 |
| **Mandelation** | 42 | 3·38 | 2·07 | 0·32 |
| **Salicylation** | 100 | 3·00 | 2·02 | 0·31 |
| **Phenylacetation** | 5·3 | 4·28 | 17·00 | 1·23 |

$K_B$ ist die Stärkekonstante der Basen in Wasser, als reziproker Wert der Säurekonstante berechnet. $K_S$ ist für die drei erstgenannten Basen aus einer früheren Arbeit [1]) entnommen. Für Anisidin lagen nicht genügend zuverlässige Werte in der Literatur vor, und wir haben daher die Wasserstoffionenkonzentrationen in wässerigen Toluidin- und Anisidinpuffern (0·04 mol.) kolorimetrisch mit Methylrot als Indicator verglichen, woraus sich ergab:

$$K_{S(\text{Toluidin})} = 2{\cdot}3 \cdot K_{S(\text{Anisidin})},$$

*p*-Anisidin ist also eine etwa doppelt so starke Base wie *p*-Toluidin. Die Konstanten der elektroneutralen Säuren sind aus „LANDOLT-BÖRNSTEIN" entnommen.

Für den Zusammenhang zwischen $k_1$ und $K_B$ ist früher [2]) die Formel

$$k_1 = G_2 K_B^{1-x} q^x p^{1-x}$$

aufgestellt worden, wo $G_2$ eine Konstante für jeden Säuretypus, $p$ und $q$ statische Säure- und Basenfaktoren bedeuten. Für die Basen des Anilintypus ist $p = 3$, $q = 1$, für die Basen des Acetationtypus ist $p = 1$, $q = 2$. Wir finden somit:

$$\log k_1 = \log G_2 + 0{\cdot}48\ (1-x) + (1-x)\ \log K_B \qquad (1),$$

$$\log k_1 = \log G_2 + 0{\cdot}30x + (1-x)\ \log K_B \qquad (2),$$

wo (1) auf den erstgenannten, (2) auf den letztgenannten Basentypus sich bezieht.

Um diese Beziehungen zu prüfen, haben wir in Fig. 3 $\log k_1$ als Ordinate gegen $\log K_B$ als Abszisse aufgetragen. Die so erhaltenen Punkte liegen annähernd auf einer Geraden, wie die Gleichung verlangt. Aus der Figur ist der Wert von $1-x$ und von $G_2$ zu entnehmen.

[1]) BRÖNSTED und DUUS, Z. physikal. Ch. **117**, 299. 1925. [2]) BRÖNSTED, Acid and Basic Catalysis (Chem. Rev. **5**, 295. 1928).

Man findet dann:

$$\left.\begin{array}{l} 1-x = \phantom{-}0{,}92 \\ \log G_2 = -6{,}21 \end{array}\right\} \quad (1) \qquad \left.\begin{array}{l} 1-x = \phantom{-}0{,}83 \\ \log G_2 = -2{,}37 \end{array}\right\} \quad (2)$$

und daraus für die statistisch korrigierte Katalysenkonstante:

$$k_B = G_2 \cdot K_B^{1-x}$$

folgende Ausdrücke:

$$k_B = 6{,}2 \cdot 10^{-7} K_B^{0{,}92} \quad (1\text{a})$$

$$k_B = 4{,}3 \cdot 10^{-3} K_B^{0{,}83} \quad (2\text{a})$$

bzw. für neutrale ($B^0$) und einfach negativ geladene Basen ($B'$).

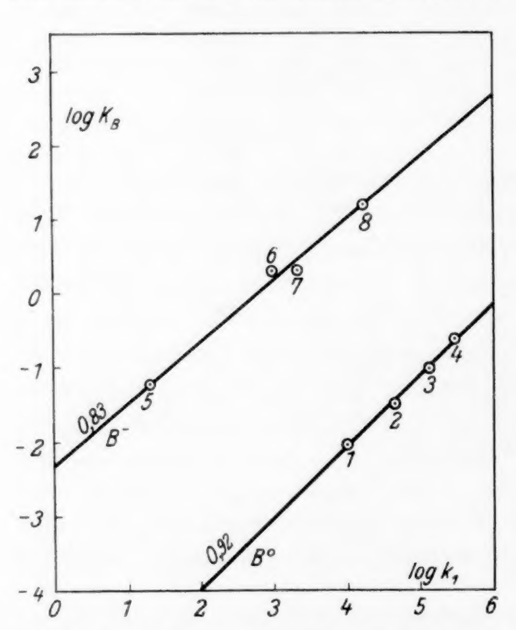



Fig. 3. *1* *p*-*Cl*-Anilin. *2* Anilin. *3* *p*-Toluidin. *4* *p*-Anisidin. *5* Dichloracetation. *6* Salicylation. *7* Mandelation. *8* Phenylacetation.

Aus diesen Gleichungen sowie aus der graphischen Darstellung in Fig. 3 ersehen wir, dass die Nitramidkatalyse in isoamylalkoholischer Lösung dieselben Gesetze befolgt, die früher für die Säure- und Basenkatalyse in erweitertem Sinne als gültig aufgestellt worden sind. Mit wachsender Basenstärke nimmt auch die katalytische Wirksamkeit zu, und zwar zeigen die Logarithmen der Konstanten lineare Abhängigkeit voneinander. Die gefundenen Ausdrücke sind mit den für die Nitramidkatalyse in wässerigen Lösungen für die beiden Basentypen gefundenen:

$$k_B = 1{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot K_B^{0{,}75} \quad (1\text{b})$$

$$k_B = 6{,}2 \cdot 10^{-1} \cdot K_B^{0{,}83} \quad (2\text{b})$$

ganz konform. Der Exponent in Gleichung (1a) ist etwas höher als in Gleichung (1b). Andererseits sind die Exponenten in (2a) und (2b) identisch. $G_2$ ist aber verschieden für die wässerigen und alkoholischen Lösungen. Man kann sagen, dass die untersuchten elektroneutralen Basen etwa 10mal schlechter, die einfach negativ geladenen Basen etwa 100mal besser katalysieren in isoamylalkoholischer Lösung wie in Wasser.

Dieser starke Einfluss hängt aber damit zusammen, dass für beide Lösungsmittel die Stärkekonstanten in Wasser eingeführt worden sind. Was wollte die Beziehung sein, wenn für jedes Lösungsmittel die dafür gültigen Konstanten benutzt werden?

Um diese Frage beantworten zu können, benutzen wir die Formel für die Basizitätskonstante[1])

$$K_{\mathrm{Bas}} = \frac{c_S}{c_B} \cdot \frac{1}{a_{H^\cdot}} = K \frac{f_B}{f_A}, \qquad (3)$$

wo $c$ Konzentration, $a_{H^\cdot}$ Aktivität, $f$ Aktivitätskonstante und $K$ eine vom Medium unabhängige Konstante bedeuten. Daraus ergibt sich, dass $K_{\mathrm{Bas}}$ mit abnehmender Dielektrizitätskonstante $D$ abnehmen oder zunehmen muss, je nachdem das Basenmolekül elektrisch neutral oder negativ geladen ist. Für elektrisch neutrale Basen ist nämlich nach (3) die dielektrische Wirkung, wenn die beiden Medien mit I und II bezeichnet werden, durch die Gleichung:

$$\frac{K_{\mathrm{Bas\,(I)}}}{K_{\mathrm{Bas\,(II)}}} = \frac{f_{S^\cdot\,(\mathrm{II})}}{f_{S^\cdot\,(\mathrm{I})}}$$

und für negativ geladene Basen durch die Gleichung:

$$\frac{K_{\mathrm{Bas\,(I)}}}{K_{\mathrm{Bas\,(II)}}} = \frac{f_{B'\,(\mathrm{I})}}{f_{B'\,(\mathrm{II})}}$$

bestimmt. Wenn $D_{\mathrm{I}} > D_{\mathrm{II}}$, ist $f_{S^\cdot\,(\mathrm{II})} > f_{S^\cdot\,(\mathrm{I})}$ und $f_{B'\,(\mathrm{II})} > f_{B'\,(\mathrm{I})}$, woraus der obige Satz folgt.

Wenn wir von Wasser zu Amylalkohol als Lösungsmittel übergehen, ist die für die Neutralbasen gefundene Verminderung im katalytischen Effekt also von einer Verminderung der Basenstärke ($K_{\mathrm{Bas}}$) begleitet, während die Vergrösserung im katalytischen Effekt bei den Anionenbasen mit einer Vergrösserung der Basenstärke verbunden ist. Quantitativ ist ein Vergleich schwer, weil die Stärkekonstanten in Amylalkohol unbekannt und schwer zugänglich sind. Wir haben aber durch colorimetrische Messungen mit Methylrot gefunden, dass das Verhältnis der Säurekonstante von Salicylsäure und $p$-Toluidiniumion in äthylalokoholischen Lösungen viel grösser ist wie in Wasser, indem:

$$\left(\frac{K_{\mathrm{Sal}}}{K_{\mathrm{Tol^\cdot}}}\right)_{\mathrm{\ddot{A}thylalk}} = 0{\cdot}11 \left(\frac{K_{\mathrm{Sal}}}{K_{\mathrm{Tol^\cdot}}}\right)_{\mathrm{Wasser}} = 1{\cdot}3 \cdot 10^2.$$

Das Verhältnis der Basenkonstanten $\frac{K'_{\mathrm{Bas}}}{K^0_{\mathrm{Bas}}}$ wird also etwa 1000 mal grösser, wenn wir von Wasser zu Äthylalkohol übergehen. Von Wasser zu Äthylalkohol wird die Änderung sicher noch grösser sein.

1) Vgl. Brönsted, Acid and Basic Catalysis (Chem. Rev. 5, 295. 1928).

Es ergibt sich also eine grössere Änderung des Verhältnisses der Stärkekonstanten als der Katalysenkonstanten mit verändertem Medium. Dies ist gewissermassen mit den Gleichungen (1a) bis (2b) in Übereinstimmung, da hier der Exponent zu $K_B$ kleiner als Eins ist. Zwar wird mit verändertem Medium die Geschwindigkeit auch von einem speziellen Mediumfaktor abhängig sein, es ist aber wahrscheinlich, dass dieser für alle Katalysatortypen annähernd der gleiche ist.

## Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung des Nitramids $H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$ in isoamylalkoholischer Lösung ist wie in Wasser ein basenkatalytischer Vorgang.

2. Die Geschwindigkeitskonstante $k_1$ befolgt den früher für protolytische Katalysen aufgestellten Ausdruck:

$$k_1 = G_2 K_B^{1-x},$$

wo $K_B$ die Stärkekonstante des basischen Katalysators ist.

3. Die katalytische Wirkung ($G_2$) von einfach negativ geladenen Basenmolekülen (z. B. Phenylacetation) ist etwa 1000mal grösser als die Wirkung von elektroneutralen Basen (z. B. Anilin) von gleicher Basenstärke in Wasser. Die Wirkung positiv geladener Basen ist noch viel grösser.

4. Es hat sich ein kleiner katalytischer Effekt von starken Säuren erwiesen.

5. Die Ergebnisse sind mit der protolytischen Theorie der Säurebasenkatalyse in Übereinstimmung.

# Kryoskopische Regeln und Dipoltheorie.

Von

**Werner Fischer.**

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.)

(Eingegangen am 16. 12. 32.)

Es wird darauf hingewiesen, dass einige vor längerer Zeit aus kryoskopischen Messungen abgeleitete Regeln über Assoziationserscheinungen sich durch die von der Dipoltheorie entwickelten Vorstellungen deuten lassen.

Seit der Entwicklung der Theorie der permanenten Dipole durch DEBYE ist man bestrebt, die Assoziationserscheinungen in Flüssigkeiten auf die Wirksamkeit der Dipole zurückzuführen. Die meisten Versuche in dieser Hinsicht beziehen sich auf einen Assoziationsgrad, der sich aus der Änderung der Molpolarisation mit der Konzentration ergibt, wenn man einen Stoff mit Dipol und einen dipolfreien Stoff mischt[1]). In diese Definition des Assoziationsgrades geht als entscheidende, aber unsichere Frage ein, ob sich bei Zusammenlagerung von zwei oder mehreren Molekülen des dipoltragenden Stoffes eine Konstellation mit vergrössertem, gleichem oder verkleinertem Dipol ergibt, so dass alle darauf begründeten Schlüsse unsicher sind[2]) und höchstens innerhalb eng verwandter Stoffgruppen Vergleiche zulassen.

Einwandfreier erscheint demgegenüber die Beurteilung des Assoziationsgrades auf Grund von kryoskopischen Messungen. Doch ist für den so definierten Assoziationsgrad bisher kein umfassender gesetzmässiger Zusammenhang mit dem Dipolmoment aufgefunden worden. Innerhalb eines beschränkten Stoffgebiets konnte zwar kürzlich BERGER[3]) einige Regelmässigkeiten auffinden, doch wurde von anderer Seite ein Zusammenhang zwischen kryoskopischer Assoziation und den Ergebnissen von Polarisationsmessungen ganz in Abrede gestellt[4]).

[1]) Z. B.: J. ROLINSKI, Physikal. Z. **29**, 658. 1928. [2]) Vgl. H. SACK, Ergebn. d. exakt. Naturw. **8**, 317f. 1929. G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 211. 1930. [3]) BERGER, Vortrag auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Aachen im Oktober 1932. Angew. Ch. **46**, 25. 1933. [4]) J. W. WILLIAMS, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie (EUCKEN), **20**, Heft 5, S. 62. 1930. Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 935. 1928.

Nun hatten sich aber bereits lange vor Entwicklung der Dipoltheorie aus den experimentellen Untersuchungen, insbesondere von K. v. AUWERS, einige empirische Regeln über den Einfluss der Konstitution auf die kryoskopischen Assoziationserscheinungen ableiten lassen. Diese Regeln scheinen eine gewisse Deutung durch die bisher von der Dipoltheorie entwickelten Vorstellungen über den Bau der Moleküle zuzulassen.

Man wird dabei nicht erwarten dürfen, eine widerspruchslose Deutung aller untersuchten Fälle von kryoskopischer Assoziation zu erlangen, da sich meist eine grössere Anzahl verschiedener Einflüsse in komplizierter Weise überlagern[1]), und wir wollen uns deshalb auf folgende Fälle beschränken, bei denen je nur ein einzelner Faktor vornehmlich in Erscheinung tritt.

1. Starke kryoskopische Assoziation zeigen „nur hydroxylhaltige Körper und solche Substanzen, die durch Desmotropie leicht in hydroxylhaltige übergehen können"[2]). Diese Regel wurde von v. AUWERS als Mittel zur Konstitutionsbestimmung vorgeschlagen[3]).

2. Das Assoziationsvermögen der Alkohole nimmt nach den systematischen Untersuchungen von W. BILTZ[4]) von primären zu sekundären zu tertiären bedeutend ab.

3. Das Assoziationsvermögen der normalen primären Alkohole fällt mit steigender Kettenlänge[5]).

4. Die starke Assoziation der Phenole wird nach v. AUWERS[6]) durch *o*-Substitution abgeschwächt; *p*-Substitution hat praktisch keinen Einfluss, während *m*-Substitution eine Mittelstellung einnimmt.

5. Auch die Lösungsmittel zeigen sehr charakteristische Unterschiede in bezug auf die Assoziation der in ihnen gelösten Stoffe. Vornehmlich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ist die Assoziation sehr gering, während besonders Kohlenwasserstoffe die Assoziation begünstigen. Man sprach im letzteren Falle von einer grossen „assoziierenden Kraft". In der Tabelle auf S. 261 sind, nach H. BILTZ[7]) zitiert, einige Lösungsmittel unter diesem Gesichtspunkt in zwei Klassen gegeteilt.

---

[1]) Vgl. z. B. G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 272. 1932. [2]) Zitiert nach H. BILTZ, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmungen, S. 98. Berlin 1898. [3]) K. v. AUWERS, Z. physikal. Ch. **12**, 689. 1893. [4]) W. BILTZ, Z. physikal. Ch. **27**, 529. 1898. **29**, 249. 1899. [5]) K. v. AUWERS, Z. physikal. Ch. **12**, 705. 1893. W. BILTZ, Z. physikal. Ch. **29**, 255. 1899. Vgl. auch E. C. BINGHAM und H. J. FORNWALT, Physic. Rev. (2) **36**, 381. 1930. [6]) K. v. AUWERS, Z. physikal. Ch. **18**, 615. 1895. [7]) H. BILTZ, Praxis der Molekelgewichtsbestimmungen, S. 97. Berlin 1898.

Zu 1 und 2: Will man diese empirischen Befunde mit der Dipoltheorie in Verbindung bringen, so ist folgendes festzustellen: Die unter 2 angeführte starke Abnahme der Assoziation der Alkohole mit der Verzweigung lässt sich sicher nicht auf verschiedene Grösse der Dipolmomente zurückführen, da diese nur in engen Grenzen schwanken[1]). Es ist aber häufig in der Literatur betont worden, dass die Wirkung eines polaren Moleküls auf ein zweites Molekül nicht allein von der Grösse des Dipolmoments, sondern unter anderem auch von der Molekülgestalt abhängt; die Wirksamkeit des Dipols wird um so geringer sein, je tiefer er im Innern des betreffenden Moleküls liegt, je mehr er also durch andere Gruppen nach aussen hin „abgeschirmt“ ist[2]). Diese Annahme deutet zwanglos das unterschiedliche Verhalten der isomeren Alkohole (Regel 2), das W. Biltz[3]) bereits 1899 auf einen sterischen Effekt zurückführte.

Smyth[4]) präzisiert den Begriff der Abschirmung noch schärfer, indem er betont, dass für die Beeinflussung anderer Moleküle durch einen Dipol die Stärke des elektrischen Feldes auf der Oberfläche der den Dipol tragenden Gruppe massgebend sei. Diese Feldstärke sei nun bei der $OH$-Gruppe viel grösser als bei allen anderen Gruppen (z. B. $-CCl$, $-C=O$, $-OC_2H_5$ usw.) trotz ähnlicher Grösse der Dipolmomente, weil der Dipol in der $OH$-Gruppe wegen der Kleinheit des Wasserstoffs in weitaus geringstem Masse abgeschirmt sei. Dem entspricht die Erfahrung der Regel 1, dass hydroxylhaltige Stoffe die stärksten Assoziationserscheinungen aufweisen.

Zu 3: Ebert[5]) wies bereits darauf hin, dass bei kleinen Molekülen, bei denen der „Dipol das Molekül in viel vollständigerem Masse erfüllt“ als bei langkettigen, eine stärkere Verkettung der Moleküle untereinander verständlich sei.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II. Vgl. ferner C. P. Smyth, J. Am. chem. Soc. 51, 3328, 3336. 1929. [2]) L. Ebert, Z. physikal. Ch. 113, 11. 1924. Physikal. Z. 28, 786. 1927. K. L. Wolf und E. Lederle, Physikal. Z. 29, 950, Anm. 1. 1928. K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) 2, 62, 73. 1929. [3]) W. Biltz, Z. physikal. Ch. 29, 263. 1899. „Je exponierter die Hydroxylgruppe steht, desto höhere Molekelgewichte findet man in konzentrierten Lösungen. Begreiflicherweise werden bei hochmolekularen Körpern die schützenden Fähigkeiten der grösseren Masse grösser sein als bei einer kleinen Molekel. Demgemäss sind auch hier die Unterschiede im kryoskopischen Befund markanter.“ [4]) C. P. Smyth, J. Am. chem. Soc. 51, 2668ff. 1929. [5]) L. Ebert, Z. physikal. Ch. 113, 1f. 1924. Vgl. ferner C. P. Smyth, J. Am. chem. Soc. 51, 2669. 1929.

Doch ist es in diesem Falle noch schwierig, den Erscheinungen eine spezielle Modellvorstellung zugrunde zu legen. Man könnte folgendes annehmen: Da bei den Alkoholen die Assoziation bis zu vielfachen Polymeren fortschreitet, erfolgt die Zusammenlagerung vielleicht durch Einwirkung der $OH$-Gruppe eines Moleküls auf die endständige $CH_3$-Gruppe eines zweiten Moleküls. Nimmt man nun mit STUART[1]) überdies eine innermolekulare Influenzwirkung des Dipols auf die Kohlenwasserstoffkette an, so würde eine Abnahme der Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen mit zunehmender Kettenlänge verständlich.

Zu 4: Wenn nicht die Grösse des Dipolmoments, sondern die dadurch bedingte elektrische Feldstärke auf der Oberfläche des Moleküls für die Assoziation massgebend ist, müsste man erwarten, dass zwei Substituenten in einem Molekül bei grösserer gegenseitiger Entfernung ($p$-Stellung) unabhängig voneinander hinsichtlich der Assoziation wirken, weil es dabei auf eine Wirkung in grösster Nähe des Moleküls ankommt und die Feldstärke auf der Oberfläche der einen Gruppe nur einen unwesentlichen Beitrag von der relativ weit entfernten zweiten Gruppe in $p$-Stellung erfährt[2]). Ist die Entfernung von der einen zur anderen Gruppe innerhalb des Moleküls aber von gleicher Grösse wie die Entfernung, auf die sich die Nachbarmoleküle nähern können ($o$-Stellung), so werden die Dipole der beiden Gruppen sich schon innerhalb des Moleküls mehr oder weniger gegenseitig absättigen können[3]), so dass die nach aussen wirksam bleibende Feldstärke klein wird und z. B. die assoziierende Wirkung einer $OH$-Gruppe weitgehend aufgehoben wird. Damit lässt sich die Regel 4 von v. AUWERS über den Einfluss der Substitution auf die Assoziation von Phenolen erklären.

Zu 5: Zur Deutung der assoziierenden Kraft von Lösungsmitteln schliesslich braucht man nur die Ausführungen zu Punkt 1 und 2 entsprechend anzuwenden. Löst man einen Stoff, der zur Assoziation neigt, in einem Lösungsmittel, das selbst dipolfrei ist, so wird der Assoziationsgrad des gelösten Stoffes wegen der Verdünnung zwar kleiner als im reinen Zustand sein, aber noch merklich bleiben. Löst man ihn hingegen in einem Lösungsmittel, dessen Moleküle selbst Gruppen mit wirksamen Dipolmomenten enthalten, so werden die Moleküle des gelösten Stoffs sich nicht nur mit ihresgleichen assoziieren, sondern es

[1]) H. A. STUART, Physikal. Z. **31**, 80. 1930. [2]) Vgl. entsprechende Gedankengänge bei: J. H. HILDEBRAND und J. M. CARTER, Pr. Nat. Acad. Washington **16**, 288. 1930. A. E. VAN ARKEL, Rec. Trav. chim., zur Zeit im Druck. G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 271. 1932. [3]) Eine ganz entsprechende Deutung, nur formuliert mit den Begriffen der Valenzlehre an Stelle derjenigen der Dipoltheorie gab bereits K. v. AUWERS, Z. physikal. Ch. 18, 623. 1895.

wird damit in Konkurrenz treten eine Anlagerung der Moleküle des Lösungsmittels an die gelösten. Da es sich bei der Kryoskopie immer um verdünnte Lösungen handelt, die Lösungsmittelmoleküle also in grosser Überzahl vorhanden sind, wird die zweite Art der Anlagerung weitgehend bevorzugt sein und die gelösten Moleküle werden fast alle voneinander getrennt werden; damit wird aber die Gefrierpunktserniedrigung normal und die Erscheinung der Assoziation verschwindet. Man wird also bei dipolfreien Lösungsmitteln und bei solchen, die zwar ein Dipolmoment besitzen, das aber abgeschirmt ist, eine grosse assoziierende Kraft erwarten, während Stoffe mit einem Dipolmoment, das eine grosse wirksame elektrische Feldstärke erzeugt, zu den dissoziierenden Lösungsmitteln gehören müssten. Als ausgeprägtesten Vertreter der Dipolgruppen der letzten Art hatten wir die *OH*-Gruppe kennengelernt.

| Assoziierende Lösungsmittel | Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ | Nichtassoziierende Lösungsmittel | Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|
| Anethol $p\text{-}CH_3 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4OCH_3$ | | Acetoxim $CH_3 \cdot CH = NOH$ | |
| Azobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ | | Ameisensäure $HCOOH$ | 1·45 [3] |
| Benzol $C_6H_6$ | 0 [1] | Anilin $C_6H_5NH_2$ | 1·5—1·6 [1] |
| Bromoform $CHBr_3$ | [4] | *p*-Bromphenol $Br \cdot C_6H_4 \cdot OH$ | |
| Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ | 1·39 [1] | Cetylalkohol $n\text{-}C_{16}H_{33}OH$ | |
| Diphenyl $(C_6H_5)_2$ | 0 [1] | Chloralalkoholat $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot OC_2H_5$ | |
| Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ | ~ 0·4 [1] | Essigsäure $CH_3COOH$ | 1·04 [3] |
| Methyloxalat $(CH_3)_2C_2O_4$ | | *p*-Kresol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ | 1·6—1·8 [1] |
| Naphthalin $C_{10}H_8$ | 0 [2] | Phenol $C_6H_5OH$ | 1·7 [1] |
| Phenanthren $C_{14}H_{10}$ | | Phenylpropionsäure $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot COOH$ | |
| *p*-Propylanisol $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ | | Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$ | |
| | | Stearin (= Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure) | |
| | | Thymol (Benzolring mit $CH_3$, $OH$, $CH(CH_3)_2$) | |
| | | Urethan $CO\langle^{OC_2H_5}_{NH_2}$ | |

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 75ff. [2]) A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 264. 1930. [3]) G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 219, 220. 1930. [4]) $CHCl_3$: $\mu = 0·95$ bis $1·05 \cdot 10^{-18}$. Literatur siehe Anm. 1.

Die Tabelle zeigt in der Tat, dass die nicht assoziierenden Lösungsmittel fast ausschliesslich Hydroxylverbindungen und sämtlich Dipolverbindungen sind, während unter den assoziierenden kein einziger Stoff mit *OH*-Gruppe vorkommt; diese Stoffe besitzen entweder gar keinen Dipol (Kohlenwasserstoffe) oder einen stark abgeschirmten, wie z. B. Anethol, Propylanisol und Dimethylanilin[1]); das letztere ist ein augenfälliges Beispiel dafür, dass nicht die Grösse des Dipolmoments, sondern die wirksame Feldstärke den Charakter des Lösungsmittels bestimmt.

Die Aminogruppe selbst, die ähnlich der *OH*-Gruppe wenig abgeschirmt ist, scheint eine gewisse Mittelstellung zwischen der Hydroxylgruppe und den anderen Gruppen einzunehmen. So wirken Anilin[1]), *p*-Toluidin[2]) und Urethan als Lösungsmittel ebenso wie Hydroxylverbindungen nichtassoziierend, während sie sich als gelöste Stoffe, z. B. in Naphthalin[3]), im Gegensatz zu den Hydroxylverbindungen normal verhalten; bei den Aminoverbindungen scheint also das elektrische Feld auf der Molekülberfläche schon abgeschwächt zu sein. Nitrobenzol schliesslich nimmt nach v. Auwers[4]) ebenfalls eine Mittelstellung zwischen beiden Stoffklassen ein. Das ist nach unserer Auffassung verständlich, denn es enthält zwar keine *OH*-Gruppe, aber es besitzt das ausserordentlich grosse Dipolmoment von $3{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$, so dass die durch die $NO_2$-Gruppe erzeugte Feldstärke sehr wohl eine mittlere Grösse erreichen könnte.

---

Die vorliegende Notiz wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. W. Biltz verfasst, dem ich für seinen Rat zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

---

[1]) Nach G. Ampola und C. Rimatori, Gazz. **27**, I, 35, 51. 1897. Chem. Ztrblt. **1897**, I, 403. [2]) Dieser Stoff ist in der Tabelle nicht mit aufgeführt, da er bei H. Biltz zu den assoziierenden Stoffen gerechnet wird; diese Zuordnung beruht aber wohl auf einem Irrtum; denn nach v. Auwers (Z. physikal. Ch. **42**, 525ff. 1903) besitzt diese Verbindung ein ausgesprochenes Dissoziationsvermögen. [3]) K. v. Auwers, Z. physikal. Ch. **23**, 451. 1897. [4]) K. v. Auwers, Z. physikal. Ch. **42**, 525ff. 1903. Vgl. auch J. Meisenheimer und O. Dorner, Lieb. Ann. **482**, 130. 1930.

# Leitfähigkeitsmessungen in Nitroverbindungen.

## 1. Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan.

Von

**P. Walden und E. J. Birr.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 32.)

In Nitromethan werden Leitfähigkeitsmessungen an Salzlösungen bis zu Verdünnungen von 20000 Litern durchgeführt.

Für das Verhalten von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln wurde lange Zeit die Dielektrizitätskonstante (DK) des Mediums als ausschlaggebender Faktor angesehen. Diese Anschauung basierte auf den experimentellen Resultaten, die sich bei der Untersuchung der wasserähnlichen Medien, der Alkohole ergaben. Durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen der letzten Jahre konnte aber gezeigt werden, dass für eine grosse Anzahl von Salzen in einer bestimmten Klasse von Lösungsmitteln nicht so sehr die DK und die Viscosität ausschlaggebend sind, als der chemische Typus des Lösungsmittels und der chemische Typus des darin gelösten Salzes. Von diesen differenzierenden Medien, die in eigenartiger Weise den individuellen Charakter des einzelnen Elektrolyten scharf hervortreten lassen, waren bisher wesentlich die Ketone[1]), die halogenierten Kohlenwasserstoffe[2]), Nitrile[3]) und einige weitere Stickstoffderivate[4]) systematisch untersucht worden.

Als einen weiteren chemischen Typus von Lösungsmitteln wählten wir die Nitroverbindungen, und zwar als Vertreter der aliphatischen Reihe Nitromethan und der aromatischen Nitrobenzol. Das

[1]) Aceton: Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 29. 1931. Methyläthylketon: Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 1. 1931. [2]) Äthylenchlorid: Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. Dichloräthylen und Tetrachloräthan: Walden und Gloy, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 395. 1929. [3]) Acetonitril: Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. Benzonitril: Martin, J. chem. Soc. London **1928**, 3270. [4]) Pyridin: Walden, Audrieth und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 337. 1932. Anilin: Walden und Audrieth, im Druck.

zu Beginn dieser Arbeit vorliegende Leitfähigkeitsmaterial erlaubte keinen weitgehenden Einblick in das Verhalten von Elektrolyten in diesen beiden Solventien[1]). Bald nach Beginn dieser Arbeit erschien eine eingehende Untersuchung dieser Lösungsmittel von Wright, Murray-Rust und Hartley. Da wir jedoch zu einem grossen Teil andere Salze zur Untersuchung gewählt hatten und von den Autoren in Nitrobenzol nur wenige Elektrolyte gemessen waren, so setzten wir die Untersuchung dieser Solventien fort.

In der vorliegenden Arbeit teilen wir die Ergebnisse unserer Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan mit. Die folgende bringt die experimentellen Daten der Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol, und in der dritten Veröffentlichung werden wir das Verhalten der einzelnen Elektrolyte in diesen Lösungsmitteln und die Einwirkung des Lösungsmittels auf die gelösten Salze im Zusammenhang besprechen.

Neben der umfangreichen Untersuchung von Wright, Murray-Rust und Hartley liegen für Nitromethan nur Messungen von Walden und Philip und Courtman vor. Die Übereinstimmung der älteren Untersuchungen ist jedoch sehr gering und in vielen Fällen sind die Messungen auch nicht in Verdünnungen ausgeführt worden, die eine sichere Extrapolation des Endwertes ermöglichen. Wir werden auf die Übereinstimmung mit unseren Messungen bei den einzelnen Salzen hinweisen.

Messapparatur und Messverfahren. Die Einzelheiten der Messungsausführung und die dabei verwendeten Apparaturen wurden von uns schon früher beschrieben, so dass wir auf diese Abhandlungen zurückverweisen.

Lösungsmittel. Das zu den Messungen verwendete Nitromethan wurde zuerst mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Phosphorpentoxyd ist etwas in Nitromethan löslich und wird bei der De-

[1]) Zeitlich geordnet sind die folgenden Salze von den nachstehenden Autoren gemessen worden: Coffetti, Gazz. **33**, I, 67. 1903 ($LiJ$, $CdJ_2$). Walden, Z. physikal. Ch. **54**, 203. 1905 ($(C_2H_5)_4NJ$). Walden, Z. physikal. Ch. **58**, 509. 1907 ($(C_2H_5)_4NJ$). Philip und Courtman, J. chem. Soc. London **97**, 1271. 1910 ($(C_2H_5)_4NJ$, $KJ$). Walden, Bl. Acad. Impér. Sci., St. Petersburg **1913**, 570 ($C_5H_{10}NH . HO(C_6H_2)(NO_2)_3$, $(CH_3)_4NNO_3$). Hlasko und Michalski, Roczn. chemji **6**, 534. 1926 ($HCl$). Hantzsch und Berger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1437. 1928 ($[HNO_3 . H]ClO_4$, $[HNO_3 . H_2](ClO_4)_4$). Wright, Murray-Rust und Hartley, J. chem. Soc. London **1931**, 199 ($LiCNS$, $LiClO_4$, $LiJ$, $NaCNS$, $NaClO_4$, $KCNS$, $KJ$, $NH_4CNS$, $NH_4ClO_4$, $AgClO_4$, $TlClO_4$, $HClO_4$, $(C_2H_5)_4N . ClO_4$, $(C_2H_5)_4NNO_3$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NCNS$, $(C_2H_5)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

stillation von den Nitromethandämpfen mitgerissen, so dass es einer mehrmaligen Destillation bedurfte, um das Destillat von dem Phosphorpentoxyd zu befreien. Das so getrocknete Lösungsmittel wurde dann in einer Normalschliffapparatur mit einer 80 cm langen Fraktionierkolonne solange fraktioniert destilliert, bis ein konstant siedendes Lösungsmittel erhalten wurde. Die Eigenleitfähigkeit des Nitromethans war im günstigsten Falle bei 25° C $1\cdot6 \cdot 10^{-7}$; im Durchschnitt betrug sie 2 bis $3 \cdot 10^{-7}$. Jodide wurden von dem so erhaltenen Solvens farblos gelöst.

Dichte des Nitromethans. Wir erhielten als Mittelwert aus mehreren Bestimmungen, die in geeichten 50-cm³-Kölbchen unter Reduktion des Gewichts auf den luftleeren Raum durchgeführt wurden, für 0°, 25° und 50° die in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgeführten Werte:

| $t^{\circ}$ | Walden und Birr | Walden[1] | Hartley und Mitarbeiter |
|---|---|---|---|
| 0 | $1\cdot1640_5$ | 1·1639 | — |
| 25 | $1\cdot1314_9$ | 1·1307 | 1·1312 |
| 50 | $1\cdot0979_2$ | 1·0969 | — |

Wir haben die von uns erhaltenen Resultate mit den älteren Messungen des einen von uns und mit der von Hartley angegebenen Dichte zusammengestellt.

Innere Reibung des Nitromethans. Die innere Reibung des reinen Lösungsmittels wurde in einem schon früher beschriebenen Ostwald-Viscosimeter bestimmt. Wir haben in der nachfolgenden Tabelle die Mittelwerte unserer Messreihen bei den gewählten Temperaturen mit den Werten anderer Autoren zusammengestellt:

Tabelle 1. Innere Reibung des Nitromethans.

| $t^{\circ}$ | Walden und Birr | Walden[2] | Hartley | Philip[3] und Oakley | Wagner[4] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0·008533 | 0·00829 | — | 0·00844 | — |
| 25 | 0·006203 | 0·00619 | 0·00627 | 0·00631 | 0·00611 |
| 50 | 0·004784 | — | — | 0·00476 | — |

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. **55**, 228. 1906. **65**, 139. 1909. [2]) Walden, Z. physikal. Ch. **55**, 228. 1906. [3]) Philip und Oakley, J. chem. Soc. London **125**, 1189. 1924. [4]) Wagner, vgl. Fussnote 2.

**Leitfähigkeit der Salzlösungen.** Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an den Salzlösungen in Nitromethan sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Die Salze wurden bei 25° C gemessen, Tetraäthylammoniumpikrat ausserdem bei 0° und 50° C. In den Tabellen sind die Äquivalentleitfähigkeiten und die Konzentrationen angegeben. Die Äquivalentleitfähigkeiten wurden aus der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels berechnet. Neben den Konzentrationen und den Äquivalentleitfähigkeiten haben wir für die meisten Salze unter $\Delta$ die Differenz $\lambda_{\text{gef}} - \lambda_{\text{ber}}$ angegeben. $\lambda_{\text{ber}}$ wurde nach der Gleichung $\lambda_v = \lambda_\infty - a\sqrt{C}$ bestimmt, deren Konstanten $\lambda_\infty$ und $a$ rechnerisch aus den gemessenen Leitfähigkeiten ermittelt wurden. Für einzelne mittelstarke und für alle schwachen Salze, bei denen nur wenige der gemessenen Leitfähigkeiten im Bereich der Quadratwurzelgeraden liegen, haben wir diese Angaben fortgelassen. Die Gleichungen, nach denen in den einzelnen Fällen die Äquivalentleitfähigkeiten berechnet wurden, sind hinter den Tabellen wiedergegeben.

Die für die Messungen verwendeten Salze wurden den Beständen des Instituts entnommen, teilweise umkristallisiert und immer vor Gebrauch scharf getrocknet. Bei den für die Messungen neudargestellten Salzen ist die Herstellungsmethode angegeben.

### a) Salze der quartären Ammoniumbasen.

1. Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 302·14 (Tabelle 2).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 3·4 und $3{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$, maximal 9% der Leitfähigkeit der Salzlösung.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·947 | 96·35 | −0·04 | 22·45 | 94·93 | ±0·00 | 91·41 | 92·28 | +0·01 |
| 7·602 | 96·01 | +0·01 | 33·29 | 94·38 | +0·01 | 102·6 | 91·81 | −0·30 |
| 10·84 | 95·74 | +0·06 | 41·54 | 94·01 | −0·03 | 114·1 | 91·63 | −0·19 |
| 15·65 | 95·34 | ±0·00 | 42·99 | 93·91 | −0·07 | 281·8 | 88·22 | −0·42 |
| 20·87 | 95·02 | ±0·00 | 61·66 | 93·32 | +0·02 | | | |

$$\lambda = 97{\cdot}40 - 165\sqrt{c}.$$

2. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 358·21 (Tabellen 3, 4 und 5).

$t = 0°$.

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $1{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$, maximal 10%.

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumpikrat bei $t=0°$.

| $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·959 | 66·30 | − 0·06 | 22·53 | 65·09 | + 0·03 | 102·9 | 62·61 | − 0·08 |
| 7·626 | 65·98 | + 0·06 | 33·39 | 64·61 | ± 0·00 | | | |
| 15·70 | 65·40 | ± 0·00 | 41·67 | 64·34 | + 0·03 | | | |

$$\lambda_c = 67{\cdot}13 - 137\sqrt{c}.$$

$t=25°$.

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·6 und $2{\cdot}2\cdot 10^{-7}$, maximal 8%.

Tabelle 4. Tetraäthylammoniumpikrat bei 25°.

| $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·275 | 91·19 | + 0·02 | 20·69 | 89·52 | ± 0·00 | 85·15 | 86·66 | − 0·03 |
| 6·308 | 90·77 | + 0·03 | 27·62 | 89·11 | + 0·02 | 90·59 | 86·54 | + 0·01 |
| 10·74 | 90·38 | + 0·10 | 34·47 | 88·80 | + 0·08 | 113·1 | 85·85 | − 0·01 |
| 12·99 | 90·16 | + 0·08 | 42·61 | 88·49 | + 0·16 | 279·4 | 82·33 | + 0·12 |
| 18·63 | 89·60 | − 0·06 | 61·10 | 87·50 | − 0·05 | | | |

$$\lambda_c = 92{\cdot}25 - 190\sqrt{c}.$$

$t=50°$.

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $4{\cdot}5\cdot 10^{-7}$, maximal 9%.

Tabelle 5. Tetraäthylammoniumpikrat bei 50°.

| $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·736 | 118·4 | + 0·1 | 21·24 | 116·1 | ± 0·0 | 97·12 | 111·6 | − 0·3 |
| 7·194 | 117·7 | ± 0·0 | 31·50 | 115·2 | ± 0·0 | | | |
| 14·81 | 116·7 | ± 0·0 | 39·31 | 114·7 | + 0·1 | | | |

$$\lambda_c = 120{\cdot}0 - 270\sqrt{c}.$$

Die Messungen von Wright, Murray-Rust und Hartley am Tetraäthylammoniumpikrat liegen bei 25° etwa genau eine Einheit über unseren Messungen. Das gleiche gilt für die weiteren von diesen Autoren und von uns gemessenen Salze, jedoch sind im allgemeinen die Abweichungen etwas kleiner als 1%. Da die Differenzen bei allen Salzen auftreten, so kann es sich nicht um Abweichungen handeln, die etwa auf die chemische Reinheit der untersuchten Salze zurückzuführen wären, sondern die Gründe sind entweder in einem verschiedenen Lösungsmittel oder in einer fehlerhaften Bestimmung der bei den Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Konstanten zu suchen. Ein

verschiedenes Lösungsmittel kommt aber auch kaum in Frage, wenigstens nicht für die volle Grösse der Abweichung, da das Nitromethan in beiden Fällen im wesentlichen durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde und ausserdem in Nitrobenzol die Differenzen in der gleichen Richtung liegen. Wir führten daher mehrmals eine sorgfältige Eichung der bei der Messung benutzten Apparate durch, indem wir sie mit von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gelieferten, geeichten Normalinstrumenten verglichen. Ebenso eichten wir mehrmals das Leitfähigkeitsgefäss mit $KCl$-Lösungen, deren Leitfähigkeit wir aus den Kohlrauschschen Tabellen entnahmen. Gleichfalls wurden die für die Messungen verwendeten Pipetten und die Messkolben, die alle von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht sind, mehrmals nachgeeicht, ohne dass eine Abweichung, die über die üblichen Fehlergrenzen hinausging, beobachtet wurde.

### 3. Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4NCl$.
### Mol.-Gew. 165·63 (Tabelle 6).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·2 und $2·6 \cdot 10^{-7}$, maximal 3 %.

Tabelle 6. Tetraäthylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10·21 | 86·68 | + 0·03 | 58·11 | 83·97 | − 0·03 | 177·8 | 80·43 | + 0·03 |
| 16·90 | 86·12 | + 0·03 | 67·02 | 83·59 | − 0·01 | 265·6 | 79·36 | + 0·71 |
| 19·67 | 85·95 | + 0·06 | 86·14 | 82·89 | − 0·04 | 439·3 | 77·14 | + 1·33 |
| 32·55 | 85·15 | + 0·03 | 96·12 | 82·58 | − 0·04 | | | |
| 40·52 | 84·70 | − 0·02 | 107·5 | 82·12 | − 0·15 | | | |

$\lambda = 88·60 - 193 \sqrt{c}$.

### 4. Tetraäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_4NBr$.
### Mol.-Gew. 210·09 (Tabelle 7).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·3 und $3·4 \cdot 10^{-7}$, maximal 4 %.

Tabelle 7. Tetraäthylammoniumbromid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8·409 | 105·4 | − 0·4 | 47·83 | 103·0 | − 0·2 | 127·7 | 100·7 | + 0·2 |
| 15·16 | 105·4 | + 0.3 | 60·10 | 102·9 | + 0·2 | 159·5 | 99·42 | − 0·2 |
| 16·19 | 105·0 | ± 0·0 | 70·91 | 102·3 | ± 0·0 | 218·6 | 98·55 | + 0·3 |
| 29·18 | 104·0 | − 0·2 | 86·26 | 101·6 | − 0·1 | 253·8 | 94·45 | − 3·0 |
| 33·35 | 104·0 | ± 0·0 | 88·49 | 101·5 | − 0·2 | | | |

$\lambda = 107·6 - 200 \sqrt{c}$.

### 5. Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$.

Mol.-Gew. 257·09 (Tabelle 8).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·3 und $3·6 \cdot 10^{-7}$, maximal 4 %.

Tabelle 8. Tetraäthylammoniumjodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9·692 | 108·4 | + 0·1 | 55·13 | 105·6 | + 0·1 | 113·5 | 103·2 | − 0·1 |
| 18·66 | 107·6 | + 0·1 | 55·13 | 105·5 | ± 0·0 | 162·9 | 101·9 | ± 0·0 |
| 28·63 | 106·5 | − 0·3 | 81·74 | 104·3 | − 0·1 | 241·4 | 99·74 | − 0·4 |
| 38·44 | 106·2 | − 0·1 | 102·0 | 103·8 | + 0·1 | 301·2 | 98·68 | − 0·2 |

$$\lambda = 110·4 - 210 \sqrt{c}.$$

Die Messungen von Wright, Murray-Rust und Hartley liegen etwa 1 % über unseren Messungen, diejenigen von Philip und Courtman liegen geringfügig tiefer. Die älteren Messungen von Walden liegen bedeutend höher.

### 6. Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4NClO_4$.

Mol.-Gew. 229·63 (Tabelle 9).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·5 und $3·2 \cdot 10^{-7}$, maximal 2 %.

Tabelle 9. Tetraäthylammoniumperchlorat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10_5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15·46 | 109·2 | − 0·2 | 83·56 | 105·4 | − 0·4 | 177·6 | 102·9 | + 0·1 |
| 21·07 | 108·9 | − 0·1 | 87·94 | 105·9 | + 0·3 | 221·7 | 101·8 | + 0·1 |
| 30·15 | 108·3 | ± 0·0 | 119·9 | 104·6 | + 0·1 | 402·0 | 97·88 | − 0·2 |
| 40·58 | 107·2 | + 0·5 | 130·4 | 104·2 | − 0·1 | 547·8 | 95·57 | − 0·1 |
| 61·32 | 106·5 | − 0·2 | 162·8 | 103·3 | + 0·1 | | | |

$$\lambda = 112·2 - 223 \sqrt{c}.$$

Die Messungen an Tetraäthylammoniumperchlorat liegen etwa $^1/_2$ bis 1 % niedriger, als die entsprechenden Werte von Wright, Murray-Rust und Hartley.

7. Tetraäthylammoniumnitrat $(C_2H_5)_4NNO_3$.
Mol.-Gew. 192·18 (Tabelle 10).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit $2 \cdot 10^{-7}$, maximal 2 %.

Tabelle 10. Tetraäthylammoniumnitrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12·68 | 110·4 | − 0·4 | 63·56 | 108·1 | + 0·6 | 135·2 | 104·8 | + 0·1 |
| 16·03 | 110·3 | − 0·2 | 72·09 | 107·2 | + 0·1 | 168·7 | 103·7 | + 0·1 |
| 24·31 | 109·7 | ± 0·0 | 91·16 | 106·4 | + 0·1 | 329·6 | 99·72 | ± 0·0 |
| 30·87 | 109·2 | ± 0·0 | 106·9 | 105·7 | ± 0·0 | 416·7 | 97·87 | − 0·1 |
| 50·27 | 108·2 | + 0·1 | 133·4 | 105·0 | + 0·3 | | | |

$\lambda = 113·5 - 240 \sqrt{c}$.

Zwischen unseren Leitfähigkeitswerten und denjenigen von Wright, Murray-Rust und Hartley besteht die gleiche Differenz von $1/2$ bis 1 % wie bei den anderen Messreihen.

8. Tetra-*n*-propylammoniumpikrat $(C_3H_7)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 313·14 (Tabelle 11).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 1·8 und $2·8 \cdot 10^{-7}$, maximal 4 %.

Tabelle 11. Tetrapropylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5·381 | 81·47 | − 0·38 | 23·56 | 80·59 | + 0·10 | 80·23 | 78·47 | + 0·19 |
| 9·513 | 81·44 | ± 0·00 | 29·41 | 80·25 | + 0·07 | 101·2 | 77·36 | + 0·33 |
| 11·09 | 81·48 | + 0·17 | 37·73 | 79·91 | + 0·11 | 247·4 | 74·85 | + 0·20 |
| 15·90 | 80·91 | − 0·05 | 54·12 | 79·07 | − 0·07 | | | |
| 18·32 | 80·87 | + 0·07 | 72·64 | 78·54 | + 0·02 | | | |

$\lambda = 83·10 - 170 \sqrt{c}$.

9. Tetra-*n*-butylammoniumpikrat $(n\text{-}C_4H_9)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 470·33 (Tabelle 12).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·3 und $2·8 \cdot 10^{-7}$, maximal 6 %.

Tabelle 12. Tetrabutylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^6$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6·010 | 75·94 | − 0·04 | 33·95 | 74·11 | − 0·06 | 102·0 | 71·60 | − 0·27 |
| 11·50 | 75·54 | + 0·07 | 47·94 | 73·58 | ± 0·00 | 127·2 | 71·20 | − 0·04 |
| 12·09 | 75·40 | − 0·03 | 50·34 | 73·50 | + 0·02 | 155·5 | 70·65 | + 0·05 |
| 23·28 | 74·78 | + 0·07 | 62·82 | 73·21 | + 0·17 | 314·3 | 67·85 | + 0·07 |
| 23·64 | 74·80 | + 0·12 | 68·76 | 72·78 | − 0·06 | | | |

$\lambda = 77·30 - 170 \sqrt{c}$.

10. Tetra-iso-amylammoniumpikrat
(iso-$C_5H_{11})_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 526·40 (Tabelle 13).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 3·2 und 4·4·10⁻⁷, maximal 6 %.

Tabelle 13. Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | λ | Δ | $C \cdot 10^5$ | λ | Δ | $C \cdot 10^5$ | λ | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8·80 | 70·10 | − 0·31 | 50·06 | 68·18 | − 0·01 | 114·1 | 66·21 | − 0·05 |
| 13·53 | 70·02 | − 0·01 | 53·68 | 68·04 | − 0·02 | 142·4 | 65·55 | − 0·04 |
| 16·95 | 69·78 | − 0·01 | 74·22 | 67·35 | − 0·01 | 228·9 | 63·85 | − 0·03 |
| 26·07 | 69·25 | ± 0·00 | 76·98 | 67·25 | − 0·03 | 351·9 | 61·90 | ± 0·00 |
| 34·90 | 68·78 | − 0·04 | 92·62 | 66·55 | − 0·28 | | | |

$\lambda = 72·00 - 170 \sqrt{c}$.

**b) Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen.**

11. Äthylammoniumpikrat $(C_2H_5)NH_3O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 274·11 (Tabelle 14).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 3·0 und 3·5·10⁻⁷, maximal 3 %.

Tabelle 14. Äthylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | λ | Δ | $C \cdot 10^5$ | λ | Δ | $C \cdot 10^5$ | λ | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13·07 | 87·62 | + 0·4 | 74·37 | 68·57 | ± 0·0 | 243·5 | 49·29 | + 5·5 |
| 25·19 | 81·36 | + 0·2 | 110·3 | 62·18 | + 0·4 | 303·9 | 46·01 | + 8·7 |
| 28·87 | 80·08 | + 0·1 | 114·5 | 61·12 | − 0·1 | 339·9 | 44·57 | + 10·8 |
| 51·86 | 73·84 | + 0·1 | 137·6 | 58·99 | + 1·5 | | | |
| 55·60 | 72·50 | − 0·1 | 164·3 | 55·16 | + 1·7 | | | |

$\lambda = 99 - 1120 \sqrt{c}$.

12. Äthylammoniumchlorid $(C_2H_5)NH_3Cl$.
Mol.-Gew. 81·53 (Tabelle 15).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 4·4 · 10⁻⁷, maximal 11 %.

Tabelle 15. Äthylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | λ | $C \cdot 10^5$ | λ | $C \cdot 10^5$ | λ |
|---|---|---|---|---|---|
| 8·982 | 46·37 | 51·10 | 22·33 | 233·5 | 10·08 |
| 17·30 | 35·20 | 75·75 | 18·43 | | |
| 35·63 | 26·57 | 94·54 | 16·31 | | |

## 13. Äthylammoniumbromid $(C_2H_5)NH_3Br$.

Mol.-Gew. 125·99 (Tabelle 16).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 2·6 · $10^{-7}$, maximal 2 %.

Tabelle 16. Äthylammoniumbromid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 21·24 | 67·94 | 120·9 | 38·53 | 552·4 | 19·05 |
| 40·75 | 57·03 | 179·2 | 32·55 | | |
| 84·26 | 44·23 | 223·6 | 29·15 | | |

## 14. Äthylammoniumjodid $(C_2H_5)NH_3J$.

Mol.-Gew. 176·99 (Tabelle 17).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 2·5 · $10^{-7}$, maximal 2 %.

Tabelle 17. Äthylammoniumjodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15·04 | 104·7 | + 0·1 | 85·57 | 88·22 | + 0·2 | 391·1 | 63·54 | + 8·8 |
| 28·97 | 100·0 | ± 0·1 | 126·9 | 82·41 | + 0·8 | | | |
| 59·67 | 92·83 | ± 0·0 | 158·3 | 78·75 | + 1·6 | | | |

$$\lambda = 117{\cdot}2 - 1000\sqrt{c}.$$

## 15. Isobutylammoniumpikrat (iso-$C_4H_9)NH_3O(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Mol.-Gew. 302·14 (Tabelle 18).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 1·7 und 2·2 · $10^{-7}$, maximal 2 %.

Tabelle 18. Isobutylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12·24 | 82·19 | + 0·2 | 69·61 | 63·70 | − 0·2 | 155·5 | 52·70 |
| 18·44 | 79·91 | − 0·1 | 73·14 | 63·59 | + 0·5 | 194·1 | 48·90 |
| 23·57 | 77·03 | + 0·1 | 103·2 | 58·48 | + 1·4 | 318·2 | 41·74 |
| 35·52 | 72·66 | ± 0·0 | 104·9 | 58·73 | + 1·9 | 479·5 | 36·39 |
| 48·54 | 68·85 | − 0·1 | 128·6 | 54·43 | + 1·7 | | |

$$\lambda = 95 - 1180\sqrt{c}.$$

16. Isobutylammoniumchlorid (iso-$C_4H_9)NH_3Cl$.
Mol.-Gew. 109·57 (Tabelle 19).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 4·7 · $10^{-7}$, maximal 5 %.

Tabelle 19. Isobutylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 21·63 | 38·15 | 123·0 | 15·93 | 562·4 | 5·85 |
| 41·50 | 28·59 | 182·4 | 12·50 | | |
| 85·80 | 19·77 | 224·6 | 10·74 | | |

17. *n*-Cetylammoniumpikrat $(n\text{-}C_{16}H_{33})NH_3O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 470·33 (Tabelle 20).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 4·6 · $10^{-7}$, maximal 6 %.

Tabelle 20. *n*-Cetylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10·16 | 63·86 | −0·3 | 57·82 | 49·66 | +0·1 | 264·3 | 33·22 | +12·7 |
| 19·58 | 60·30 | +0·1 | 85·72 | 46·06 | +2·0 | | | |
| 40·32 | 54·18 | +0·5 | 107·0 | 43·53 | +3·1 | | | |

$\lambda = 75 - 1060 \sqrt{c}$.

18. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2NH_2O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 302·15 (Tabelle 21).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 4·2 · $10^{-7}$, maximal 7 %.

Tabelle 21. Diäthylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8·136 | 89·89 | −0·8 | 46·28 | 76·58 | +0·1 | 211·5 | 54·46 | +5·9 |
| 15·67 | 87·04 | +0·3 | 68·61 | 71·14 | ±0·0 | | | |
| 32·27 | 80·61 | +0·1 | 85·63 | 68·28 | +0·7 | | | |

$\lambda = 101 - 1140 \sqrt{c}$.

19. Diäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH_2Cl$.
Mol.-Gew. 109·57 (Tabelle 22).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 3·1 · $10^{-7}$, maximal 4 %.

Tabelle 22. Diäthylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 25·46 | 32·86 | 143·8 | 14·37 | 657·5 | 6·677 |
| 48·51 | 24·42 | 213·2 | 11·75 | | |
| 100·3 | 17·21 | 266·2 | 10·54 | | |

20. Diäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_2NH_2Br$.
Mol.-Gew. 154·03 (Tabelle 23).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $2·7 \cdot 10^{-7}$, maximal 2 %.

Tabelle 23. Diäthylammoniumbromid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 18·67 | 64·39 | 106·2 | 34·30 | 485·5 | 18·02 |
| 35·82 | 52·20 | 157·5 | 29·33 | | |
| 74·06 | 39·66 | 196·5 | 27·38 | | |

21. Diäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_2NH_2J$.
Mol.-Gew. 201·02 (Tabelle 24).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 1·6 und $5·1 \cdot 10^{-7}$, maximal 4 %.

Tabelle 24. Diäthylammoniumjodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12·04 | 104·7 | + 0·1 | 68·50 | 84·12 | + 0·2 | 186·2 | 64·62 | + 3·8 |
| 22·08 | 100·2 | − 0·1 | 87·56 | 79·14 | − 0·1 | 232·4 | 60·15 | + 6·7 |
| 23·19 | 99·00 | + 0·2 | 101·6 | 76·05 | − 0·1 | 312·7 | 55·01 | + 12·0 |
| 42·52 | 91·41 | − 0·1 | 125·6 | 71·94 | + 0·6 | | | |
| 47·76 | 89·69 | − 0·1 | 126·8 | 72·24 | + 1·2 | | | |

$$\lambda = 119·5 - 1370 \sqrt{c}.$$

22. Triäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_3NHO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 330·18 (Tabelle 25).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 3·5 und $3·6 \cdot 10^{-7}$, maximal 4 %.

Tabelle 25. Triäthylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8·724 | 86·62 | − 0·3 | 49·63 | 75·01 | + 0·4 | 136·2 | 61·34 | + 0·6 |
| 16·15 | 84·31 | + 0·6 | 64·06 | 69·69 | + 0·5 | 170·0 | 57·50 | + 0·8 |
| 16·81 | 82·96 | − 0·1 | 73·57 | 70·04 | − 0·1 | 226·9 | 52·11 | + 1·5 |
| 31·11 | 78·27 | − 0·7 | 91·81 | 67·92 | + 0·9 | 420·0 | 46·31 | + 12·1 |
| 34·60 | 77·77 | − 0·3 | 91·87 | 67·57 | + 0·5 | | | |

$$\lambda = 95·8 - 950 \sqrt{c}.$$

23. Triäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_3NHCl$.
Mol.-Gew. 137·59 (Tabelle 26).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 3·3 und $4·4 \cdot 10^{-7}$, maximal 12 %.

Tabelle 26. Triäthylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 12·08 | 29·65 | 60·64 | 15·99 | 128·9 | 11·52 |
| 15·29 | 29·04 | 68·69 | 14·94 | 160·9 | 10·49 |
| 23·26 | 23·37 | 86·98 | 13·68 | 313·9 | 7·947 |
| 29·45 | 21·30 | 101·8 | 12·55 | 397·6 | 7·375 |
| 47·89 | 17·31 | 127·1 | 11·59 | | |

24. Triäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_3NHBr$.
Mol.-Gew. 182·06 (Tabelle 27).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $3{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$, maximal 3%.

Tabelle 27. Triäthylammoniumbromid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 16·76 | 62·05 | 95·32 | 33·12 | 435·7 | 17·68 |
| 32·28 | 50·24 | 141·5 | 28·41 | | |
| 66·46 | 37·73 | 176·4 | 25·86 | | |

25. Triäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_3NHJ$.
Mol.-Gew. 229·06 (Tabelle 28).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·9 und $4{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$, maximal 6%.

Tabelle 28. Triäthylammoniumjodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6·356 | 102·0 | − 0·6 | 26·56 | 92·02 | + 0·8 | 66·85 | 79·50 | + 1·4 |
| 6·695 | 101·8 | − 0·5 | 36·16 | 88·65 | + 1·3 | 70·47 | 79·52 | + 2·4 |
| 12·25 | 98·65 | + 0·3 | 38·09 | 88·04 | + 1·3 | 165·3 | 63·84 | + 5·8 |
| 12·90 | 97·34 | − 0·6 | 53·60 | 82·92 | + 1·0 | 174·1 | 63·37 | + 7·1 |
| 25·22 | 92·39 | + 0·7 | 56·46 | 82·71 | + 2·3 | | | |

$$\lambda = 113{\cdot}5 - 1370\sqrt{c}.$$

## c) Anorganische Salze.

26. Lithiumpikrat $LiO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 234·98 (Tabelle 29).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$, maximal 5%.

Tabelle 29. Lithiumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3·365 | 73·70 | 19·14 | 42·69 | 87·50 | 28·38 |
| 6·482 | 64·70 | 28·38 | 37·42 | | |
| 13·35 | 49·62 | 35·42 | 35·04 | | |

27. Natriumpikrat $NaO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Mol.-Gew. 251·04 (Tabelle 30).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·9 und $3·2 \cdot 10^{-7}$, maximal 5%.

Tabelle 30. Natriumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6·613 | 72·87 | 27·38 | 53·67 | 69·60 | 39·76 |
| 6·904 | 71·89 | 37·61 | 48·78 | 72·66 | 38·97 |
| 12·74 | 63·43 | 39·27 | 48·04 | 172·0 | 27·70 |
| 13·29 | 62·61 | 55·77 | 43·33 | 179·5 | 26·87 |
| 26·23 | 54·17 | 58·22 | 42·25 | | |

28. Kaliumjodid $KJ$.

Mol.-Gew. 166·02 (Tabelle 31).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $1·9 \cdot 10^{-7}$, maximal 2%.

Tabelle 31. Kaliumjodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10·91 | 118·1 | +0·1 | 62·05 | 113·8 | +0·2 | 283·6 | 104·9 | −0·1 |
| 21·01 | 116·9 | +0·1 | 92·00 | 111·9 | −0·1 | | | |
| 43·27 | 114·8 | −0·1 | 114·8 | 110·8 | −0·1 | | | |

$$\lambda = 121·2 - 304 \sqrt{c}.$$

Die Messungen von Wright, Murray-Rust und Hartley liegen etwa $^1/_2$ bis 1%, die von Philip und Oakley 1 bis 2% höher.

### d) Polyjodide und Triarylmethylsalze.

29. Tetramethylammoniumtrijodid[1]) $(CH_3)_4NJ_3$.

Mol.-Gew. 454·87 (Tabelle 32).

Das Salz wurde aus den berechneten Mengen Jod und Tetramethylammoniumjodid in Alkohol dargestellt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 117°. Farbe der Lösungen gelb-braun[2]).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $2 \cdot 10^{-7}$, maximal 3%.

---

[1]) Vgl. Chattaway und Hoyle, J. chem. Soc. London **123**, 657. 1923. [2]) Freies $J_2$ ist nur sehr wenig in $CH_3NO_2$ löslich mit sehr geringer Leitfähigkeit der Lösungen. Farbe der Lösungen schwach rosa-violett.

Tabelle 32. Tetramethylammoniumtrijodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7·725 | 113·9 | − 0·2 | 43·94 | 107·4 | + 0·1 | 200·8 | 94·1 | + 0·1 |
| 14·86 | 111·9 | − 0·1 | 65·15 | 105·3 | + 0·6 | | | |
| 30·64 | 109·3 | + 0·1 | 81·30 | 102·8 | − 0·3 | | | |

$$\lambda = 118{\cdot}9 - 555\sqrt{c}.$$

30. Tetramethylammoniumpentajodid[1] $(CH_3)_4NJ_5$.
Mol.-Gew. 708·71 (Tabelle 33).

Das Pentajodid wurde aus den berechneten Mengen Jodid und Jod in Alkohol hergestellt und mehrmals aus heissem Alkohol umkristallisiert. Smp. 132°. Farbe der Lösungen hellgelb bis rotbraun.

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $3{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$, maximal 5%.

Tabelle 33. Tetramethylammoniumpentajodid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5·29 | 120·4 | + 0·6 | 30·09 | 111·8 | − 0·4 | 137·6 | 100·0 | + 2·6 |
| 10·19 | 117·6 | ± 0·0 | 44·62 | 109·7 | + 0·3 | | | |
| 20·98 | 114·2 | − 0·1 | 55·71 | 107·4 | − 0·1 | | | |

$$\lambda = 125{\cdot}2 - 750\sqrt{c}.$$

31. Anisyldiphenylmethylperchlorat $(C_6H_5)_2 = C \cdot ClO_4$.
$CH_3OC_6H_4$ (an C gebunden)
Mol.-Gew. 362·6 (Tabelle 34).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $3{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$, maximal 4%.

Tabelle 34. Anisyldiphenylmethylperchlorat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11·28 | 93·12 | + 0·01 | 64·19 | 91·15 | − 0·03 | 293·6 | 87·26 | − 1·83 |
| 21·74 | 92·55 | − 0·02 | 95·17 | 90·44 | − 0·02 | | | |
| 44·76 | 91·62 | − 0·11 | 118·8 | 89·73 | − 0·25 | | | |

$$\lambda = 94{\cdot}5 - 131\sqrt{c}.$$

Die Farbe der Lösungen änderte sich mit der Konzentration von gelbbraun bis blutorange. Wir untersuchten bei der einen Lösung den Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit und Farbe und erhielten folgendes Resultat ($C = 2{\cdot}396 \cdot 10^{-3}$):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t^0 =$ | − 20 | 0 | 25 | 62 |
| $\varkappa =$ | 14·80 | 19·50 | 25·61 | $33{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$ |
| Farbe | gelb | gelbbraun | blutorange | tiefblutorange |

[1]) Vgl. Fussnote 1, S. 270.

In der nachfolgenden Tabelle 35 sind die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen zusammengestellt. Diese Werte wurden für die starken Salze bis zu 2000 Liter Verdünnung rechnerisch nach den bei den einzelnen Salzen angegebenen Interpolationsformeln und

Tabelle 35.

Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen.

| Salz $v =$ | $\infty$ | 10000 | 5000 | 2000 | 1000 | 500 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_4NPi$ 25° | 97·40 | 95·75 | 95·05 | 93·70 | 91·90 | 89·20 |
| $(C_2H_5)_4NPi$ 0° | 67·13 | 65·76 | 65·19 | 64·10 | 62·80 | — |
| $(C_2H_5)_4NPi$ 25° | 92·25 | 90·35 | 89·56 | 88·01 | 86·30 | 83·70 |
| $(C_2H_5)_4NPi$ 50° | 120·0 | 117·3 | 116·2 | 114·0 | 111·4 | — |
| $(C_2H_5)_4NCl$ 25° | 88·60 | 86·70 | 85·90 | 84·30 | 82·50 | 80·2 |
| $(C_2H_5)_4NBr$ 25° | 107·6 | 105·6 | 104·7 | 103·1 | 101·3 | 98·6 |
| $(C_2H_5)_4NJ$ 25° | 110·4 | 108·3 | 107·4 | 105·7 | 103·8 | 100·9 |
| $(C_2H_5)_4NClO_4$ 25° | 112·2 | 110·0 | 109·0 | 107·3 | 105·3 | 102·3 |
| $(C_2H_5)_4NNO_3$ 25° | 113·5 | 111·1 | 110·1 | 108·2 | 106·0 | 102·8 |
| $(C_3H_7)_4NPi$ 25° | 83·1 | 81·4 | 80·7 | 79·3 | 77·7 | 75·7 |
| $(C_4H_9)_4NPi$ 25° | 77·3 | 75·6 | 74·9 | 73·5 | 71·9 | 69·8 |
| $(C_5H_{11})_4NPi$ 25° | 72·0 | 70·3 | 69·6 | 68·2 | 66·6 | 64·4 |
| $t = 25°$ | | | | | | |
| $(C_2H_5)NH_3Pi$ | 99·0 | 87·8 | 83·2 | 74·1 | 63·6 | 52·6 |
| $(C_2H_5)NH_3Cl$ | (95·3) | 45·0 | 33·2 | 22·2 | 10·9 | — |
| $(C_2H_5)NH_3Br$ | (114·4) | — | 70·0 | 54·2 | 41·5 | 31·2 |
| $(C_2H_5)NH_3J$ | 117·2 | 107·1 | 102·9 | 95·0 | 85·8 | 74·6 |
| $(C_4H_9)NH_3Pi$ | 95·0 | 83·2 | 78·3 | 68·9 | 59·1 | 48·3 |
| $(C_4H_9)NH_3Cl$ | (91·3) | — | 38·2 | 26·6 | 17·9 | 11·6 |
| $(C_{16}H_{33})NH_3Pi$ | 75·0 | 64·3 | 60·1 | 51·7 | 44·5 | 36·1 |
| $(C_2H_5)_2NH_2Pi$ | 101·0 | 89·7 | 84·8 | 75·7 | 65·5 | 54·2 |
| $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ | (97·3) | — | 36·4 | 23·7 | 16·7 | 12·1 |
| $(C_2H_5)_2NH_2Br$ | (116·4) | — | 63·1 | 46·4 | 35·1 | 26·9 |
| $(C_2H_5)_2NH_2J$ | 119·5 | 105·8 | 100·1 | 89·5 | 76·4 | 62·8 |
| $(C_2H_5)_3NHPi$ | 95·8 | 86·0 | 82·0 | 74·3 | 66·1 | 54·4 |
| $(C_2H_5)_3NHCl$ | (92·0) | — | 25·2 | 15·8 | 12·8 | 9·6 |
| $(C_2H_5)_3NHBr$ | (111·0) | — | 58·7 | 42·9 | 32·6 | 24·6 |
| $(C_2H_5)_3NHJ$ | 113·5 | 99·8 | 94·2 | 84·8 | 73·6 | 61·6 |
| $LiPi$ | 99 | 56·2 | 42·3 | 32·3 | — | — |
| $NaPi$ | 102 | 66·5 | 58·0 | 44·8 | 34·6 | — |
| $KJ$ | 121·2 | 118·3 | 116·9 | 114·4 | 111·6 | 107·5 |
| $(CH_3)_4NJ_3$ | 118·9 | 113·3 | 111·0 | 106·5 | 101·4 | 94·3 |
| $(CH_3)_4NJ_5$ | 125·2 | 117·7 | 114·6 | 108·5 | 102·5 | — |
| $(C_6H_5)_2 = C \cdot ClO_4$ / $CH_3OC_6H_4$ | 94·5 | 93·2 | 92·6 | 91·6 | 90·3 | 88·6 |

darunter graphisch im $\frac{\lambda_v}{\sqrt{C}}$-Koordinatensystem ermittelt. Bei den schwachen Salzen, bei denen eine Extrapolation des Grenzwertes der Leitfähigkeit graphisch nicht möglich war, wurde $\lambda_\infty$ rechnerisch über die Ionenbeweglichkeiten bestimmt. Diese Daten sind in der Tabelle eingeklammert.

In der Fig. 1 sind die Leitfähigkeitskurven der wichtigsten Salze dargestellt.

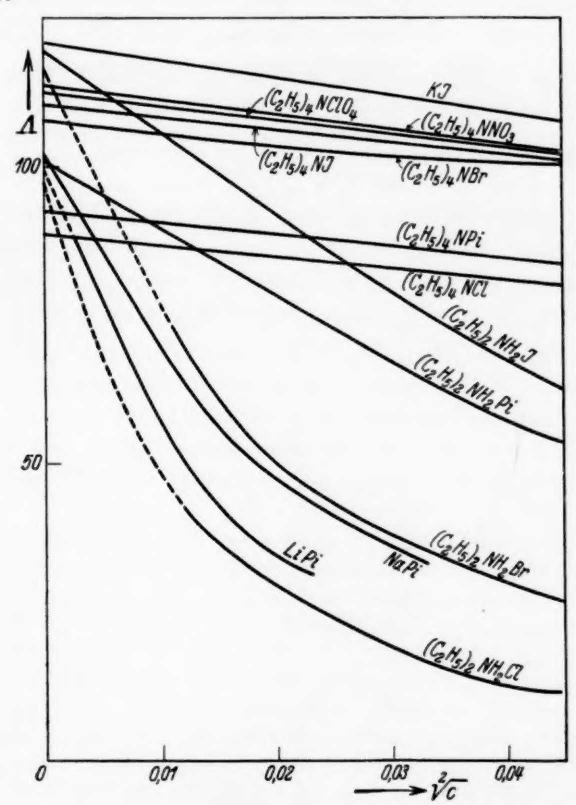



Fig. 1. Leitfähigkeitskurven in Nitromethan.

## Zusammenfassung.

1. Die Dichte und innere Reibung von Nitromethan mit der Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{25} = 2$ bis $4 \cdot 10^{-1}$ werden bei 0°, 25° und 50° bestimmt.

2. Es werden die Leitfähigkeiten von Tetraäthylammoniumpikrat bei 0°, 25° und 50° gemessen.

3. Es werden Leitfähigkeitsmessungen bis zu Verdünnungen von 20000 Litern bei 25° in Nitromethan an folgenden Salzen ausgeführt: Tetramethylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumchlorid, -bromid, -jodid, -perchlorat, -nitrat, Tetrapropylammoniumpikrat, Tetra-*n*-butylammoniumpikrat, Tetra-iso-amylammoniumpikrat, Äthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, iso-Butylammoniumpikrat, -chlorid, *n*-Cetylammoniumpikrat, Diäthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, Triäthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, Tetramethylammoniumtrijodid, Tetramethylammoniumpentajodid, Anisyldiphenylmethylperchlorat, Lithiumpikrat, Natriumpikrat und Kaliumjodid.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
August 1932.

# Leitfähigkeitsmessungen in Nitroverbindungen.

## 2. Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol.

Von

**P. Walden und E. J. Birr.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 32.)

In Nitrobenzol werden bei 25° Leitfähigkeitsmessungen bis zu 50000 Litern Verdünnung ausgeführt. Neben Salzen mit organischen Kationen wurden auch Alkalipikrate gemessen. Weiterhin wurde das Verhalten von Aminen und Hydrazinen in Nitrobenzol untersucht.

In der zweiten Arbeit dieser Serie, die unternommen wurde, um Aufschluss über die Frage zu erhalten, inwieweit in Nitroverbindungen mit verhältnismässig hoher Dielektrizitätskonstante (DK) das Verhalten der darin gelösten Elektrolyte durch die physikalischen Konstanten der Solventien oder durch den chemischen Charakter des Lösungsmittels und der darin gelösten Ionen bestimmt wird, bringen wir die experimentellen Resultate der Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol. Von den bisher vorliegenden Daten[1]) sind als wichtigste die Messungen von Walden an Salzen mit organischen Kationen und die

[1]) Chronologisch geordnet liegen folgende Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol vor: Kahlenberg und Lincoln, J. physical Chem. **3**, 29. 1899 ($FeCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $PCl_3$). Lincoln, J. physical Chem. **3**, 467. 1899 ($AlCl_3$, $BiCl_3$). Euler, Z. physikal. Ch. **28**, 619. 1899 ($KJ$, $NaJ$). Sackur, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1248. 1902 ($HCl$). Dawson und Gawler, J. chem. Soc. London **81**, 533. 1902 ($KJ$-Polyjodide). Walden, Z. physikal. Ch. **54**, 203. 1905 ($(C_2H_5)_4NJ$). Beckmann und Lockemann, Z. physikal. Ch. **60**, 390. 1907 ($HCl$). Jones und Veazey, Z. physikal. Ch. **62**, 44. 1908 ($(C_2H_5)_4NJ$). Plotnikow, J. Russ. Ges. [chem.] **42**, 1589. 1910 ($AlBr_3$). Walden, Z. physikal. Ch. **78**, 275. 1911 ($(C_3H_7)_4NJ$). Bruner und Galecki, Z. physikal. Ch. **84**, 526. 1913 ($Cl_2$, $Br_2$, $J_2$, $BrJ$, $JCl_3$). Bruner und Sahbill, Z. physikal. Ch. **84**, 558. 1913 ($HBr$). Walden, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1913**, 575 ($(C_5H_{11})_3NHPi$). Moles und Gomez, Z. physikal. Ch. **90**, 599. 1915 ($CrO_2Cl_2$). Walden, Leitvermögen, Bd. II, S. 261. 1924 ($(C_5H_{11})_4NJ$). Hlasko und Michalski, Roczn. chemji. **6**, 534. 1926 ($HCl$). Lifschitz und Girbes, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1473. 1928 (Malachitgrünchlorid, Malachitgrünazid, Trianisylmethylperchlorat, Triphenylmethylperchlorat, $(C_2H_5)_4NJ$). Murray-Rust, Hadow und Hartley, J. chem. Soc. London **1931**, 199 ($(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$, $AgClO_4$, $HClO_4$). Wynne-Jones, J. chem. Soc. London **1931**, 795 (Dipropylaminpikrat und -perchlorat, Piperidinpikrat und -perchlorat, Diphenylguanidinpikrat).

kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von MURRAY-RUST, HADOW und HARTLEY an Tetraäthylammoniumsalzen und an Silberperchlorat zu nennen.

Wir untersuchten neben den Salzen der vollständig und nichtvollständig substituierten Amine auch die Pikrate der Alkalimetalle, die durch ihre Löslichkeit die geeignetsten Stoffe zur Erforschung des Verhaltens der Alkaliionen in Nitrobenzol darstellen. Im Anschluss an diese Messungen geben wir einige Leitfähigkeitsdaten von Aminen und Hydrazinen in Nitrobenzol, die wir zur Klärung der Frage durchführten, inwieweit Nitrobenzol, das keiner Umlagerung in eine Nitrosäure fähig ist wie die aliphatischen Nitroverbindungen, sich Aminen gegenüber als Säure verhalten kann.

## I. Experimenteller Teil.

Messapparatur und Messverfahren. Wir verweisen auf unsere früheren Arbeiten, in denen die apparative Seite und das Messverfahren ausführlich beschrieben sind.

Gewinnung von Nitrobenzol für Leitfähigkeitsmessungen. 5 kg Nitrobenzol wurden mit Phosphorpentoxyd getrocknet und dann mehrmals bei 1 bis 2 mm *Hg*-Druck fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion von etwa 3 kg wurde dann zu den Leitfähigkeitsmessungen verwendet. Sie wurde in einer Normalschliffapparatur bei 1 bis 2 mm *Hg* destilliert. Wir erhielten auf diese Weise eine Eigenleitfähigkeit von 2 bis $4 \cdot 10^{-8}$.

Dichte des Nitrobenzols. Als Mittelwert aus mehreren Bestimmungen, die in einem geeichten 50-cm³-Kölbchen unter Reduktion des Gewichts auf den luftleeren Raum durchgeführt wurden, erhielten wir für 25° $d^{25}_{4} = 1{\cdot}19864$. WALDEN[1]) gibt für 25° $d = 1{\cdot}1972$ an.

Innere Reibung des Nitrobenzols. Die Ermittlung der Viscosität des Solvens wurde in dem schon früher von uns beschriebenen OSTWALD-Viscosimeter vorgenommen. Als Mittelwert aus mehreren Bestimmungen erhielten wir $\eta_{25} = 0{\cdot}01811$. WALDEN[2]) und ebenso LINEBARGER[3]) geben für die innere Reibung von Nitrobenzol bei 25° 0·0183 an.

Leitfähigkeit der Lösungen. In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse unserer Messungen zusammengestellt. Die zur Herstellung der Lösungen verwendeten Salze wurden sorgfältig gereinigt

---

[1]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **65**, 141. 1909. [2]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **55**, 229. 1906. [3]) LINEBARGER, Am. J. Sc. (4) **2**, 331. 1896.

und getrocknet. Wir geben in den Tabellen die Konzentrationen der Lösungen und ihre Äquivalentleitfähigkeiten wieder. Nach den Leitfähigkeitsmessungen an den Salzlösungen führen wir noch einige Messreihen auf, die wir für Amine und Hydrazine in Nitrobenzol erhielten. In den Tabellen ist unter $\Delta$ die Differenz $\lambda_{gef} - \lambda_{ber}$ aufgenommen. $\lambda_{ber}$ wurde nach der Gleichung $\lambda = \lambda_\infty - a\sqrt{C}$ ermittelt, deren Konstante $a$ und $\lambda_\infty$ rechnerisch aus den gemessenen Leitfähigkeiten bestimmt wurden. Die Versuchstemperatur war durchweg $t = 25·00°$.

**a) Salze.**

1. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$. Mol.-Gew. 358·21 (Tabelle 1).

Vier Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·1 bis 2·7 · $10^{-8}$, maximal 1 %.

Tabelle 1. Tetraäthylammoniumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·886 | 31·54 | + 0·01 | 17·33 | 30·82 | − 0·03 | 50·44 | 30·14 | + 0·02 |
| 3·465 | 31·45 | + 0·02 | 18·17 | 30·80 | − 0·03 | 73·02 | 29·74 | − 0·01 |
| 4·369 | 31·35 | − 0·03 | 18·69 | 30·80 | − 0·01 | 74·78 | 29·65 | − 0·08 |
| 6·952 | 31·23 | − 0·01 | 24·85 | 30·65 | ± 0·00 | 90·74 | 29·48 | + 0·03 |
| 8·416 | 31·17 | ± 0·00 | 35·18 | 30·38 | − 0·03 | 93·33 | 29·52 | + 0·05 |
| 8·867 | 31·14 | − 0·01 | 35·23 | 30·39 | − 0·02 | 113·6 | 29·18 | − 0·04 |
| 9·387 | 31·10 | − 0·03 | 36·84 | 30·40 | + 0·02 | 222·6 | 28·00 | − 0·15 |
| 9·895 | 31·18 | + 0·07 | 44·73 | 30·24 | + 0·02 | 230·5 | 27·97 | − 0·12 |
| 14·39 | 30·93 | − 0·02 | 45·98 | 30·19 | − 0·01 | | | |
| 17·08 | 30·81 | − 0·05 | 49·78 | 30·11 | − 0·02 | | | |

$$\lambda_c = 31·90 - 79·44\sqrt{c}.$$

Die Messungen von Murray-Rust, Hadow und Hartley liegen 0·6 bis 0·9 Einheiten über unseren Werten. Da diese Abweichungen ebenfalls, wenn auch etwas kleiner, bei dem von diesen Autoren und von uns gemessenen Tetraäthylammoniumperchlorat auftreten, so kann es sich kaum um Unterschiede in den Salzen der einzelnen Autoren handeln, sondern die Differenzen müssen ihren Grund entweder in einem etwas verschiedenen Lösungsmittel oder in Abweichungen der Apparaturkonstanten haben. Da beim Nitromethan zwischen unseren Messungen und den Messungen von Hartley und seinen Mitarbeitern eine ähnliche, wenn auch etwas kleinere Differenz besteht, so ist wahrscheinlich ein Unterschied in den Solventien der einzelnen Autoren nicht vorhanden, sondern die Unterschiede sind

vielmehr auf Divergenzen der in die Messungen eingehenden Apparaturkonstanten zurückzuführen. Wir verglichen daher sorgfältigst alle in Frage kommenden Konstanten unserer Messungen wie Temperatur, Widerstände usw. mit entsprechenden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gelieferten Instrumenten. Ebenfalls bestimmten wir mehrmals die Kapazität des zu den Messungen benutzten Leitfähigkeitsgefässes und den Inhalt der zu den Messungen verwendeten Pipetten, konnten aber in allen Fällen keine Abweichungen, die über die üblichen Fehlergrenzen hinausgingen, feststellen.

2. Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4NCl$.
Mol.-Gew. 165·63 (Tabelle 2).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·1 und 2·3 · $10^{-8}$, maximal 4 %.

Tabelle 2. Tetraäthylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·808 | 34·05 | − 0·02 | 10·29 | 33·56 | + 0·02 | 26·32 | 33·00 | + 0·01 |
| 3·122 | 33·95 | ± 0·00 | 12·38 | 33·43 | − 0·02 | 32·86 | 32·86 | + 0·04 |
| 3·483 | 33·91 | − 0·01 | 15·25 | 33·35 | + 0·01 | 47·02 | 32·53 | + 0·03 |
| 6·013 | 33·80 | + 0·05 | 17·76 | 33·27 | + 0·02 | 81·17 | 31·91 | + 0·02 |
| 7·173 | 33·63 | − 0·06 | 19·03 | 33·28 | + 0·07 | | | |

$\lambda = 34{\cdot}45 - 90\sqrt{c}$.

3. Tetraäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_4NBr$.
Mol.-Gew. 210·09 (Tabelle 3).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·2 und 2·7 · $10^{-8}$, maximal 2 %.

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumbromid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2·767 | 36·30 | + 0·05 | 15·73 | 35·63 | + 0·02 | 39·72 | 34·96 | − 0·01 |
| 4·710 | 36·17 | + 0·06 | 18·68 | 35·52 | ± 0·00 | 49·57 | 34·70 | − 0·08 |
| 5·328 | 36·16 | + 0·09 | 23·33 | 35·39 | + 0·01 | 71·93 | 34·29 | − 0·09 |
| 9·072 | 35·91 | + 0·03 | 26·79 | 35·28 | − 0·01 | 122·5 | 33·56 | − 0·11 |
| 10·97 | 35·83 | + 0·04 | 29·12 | 35·21 | − 0·01 | | | |

$\lambda = 36{\cdot}70 - 86{\cdot}6\sqrt{c}$.

4. Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$.
Mol.-Gew. 257·09 (Tabelle 4).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 1·9 und 3·0 · $10^{-8}$, maximal 4 %.

Tabelle 4. Tetraäthylammoniumjodid.

| $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·650 | 36·07 | − 0·40 | 20·76 | 35·60 | + 0·01 | 74·52 | 34·29 | + 0·06 |
| 7·503 | 35·95 | − 0·24 | 30·77 | 35·27 | + 0·01 | 93·01 | 33·82 | − 0·08 |
| 8·837 | 36·07 | + 0·06 | 35·05 | 35·12 | − 0·01 | 94·88 | 33·77 | − 0·10 |
| 14·47 | 35·72 | − 0·16 | 38·41 | 35·20 | + 0·16 | 229·8 | 32·32 | + 0·26 |
| 17·02 | 35·61 | − 0·12 | 50·27 | 34·78 | + 0·04 | | | |

$$\lambda = 37{\cdot}1 - 105\sqrt{c}.$$

Die älteren Messungen von Walden liegen über den von uns erhaltenen Werten, während die auf reziproke Ohm umgerechneten Daten von Jones und Veazey nur wenig unter den unserigen liegen.

5. Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4NClO_4$.
Mol.-Gew. 229·63 (Tabelle 5).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·6 und $3{\cdot}6\cdot 10^{-8}$, maximal 3%.

Tabelle 5. Tetraäthylammoniumperchlorat.

| $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3·543 | 36·49 | ± 0·00 | 20·44 | 35·72 | + 0·01 | 82·39 | 34·37 | + 0·01 |
| 6·921 | 36·28 | + 0·01 | 30·31 | 35·51 | + 0·09 | 93·44 | 34·21 | + 0·02 |
| 9·770 | 36·09 | − 0·03 | 37·82 | 35·30 | + 0·07 | 102·8 | 34·05 | ± 0·00 |
| 14·25 | 35·88 | − 0·05 | 38·76 | 35·22 | + 0·01 | 254·0 | 32·42 | + 0·09 |
| 18·82 | 35·77 | + 0·01 | 55·58 | 34·87 | + 0·03 | | | |

$$\lambda = 37{\cdot}05 - 93{\cdot}7\sqrt{c}.$$

Die Leitfähigkeitsdaten von Hartley und Mitarbeitern liegen etwa 0·5 Einheiten über unseren Werten.

6. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2NH_2O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 302·15 (Tabelle 6).

Drei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·3 bis $2{\cdot}5\cdot 10^{-8}$, maximal 3%.

Tabelle 6. Diäthylammoniumpikrat.

| $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C\cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3·203 | 28·61 | 27·01 | 18·17 | 106·8 | 11·27 |
| 6·169 | 25·96 | 33·70 | 17·07 | 107·8 | 11·26 |
| 12·66 | 22·51 | 36·51 | 16·83 | 133·2 | 10·05 |
| 12·71 | 22·34 | 50·21 | 14·81 | 159·9 | 9·65 |
| 18·22 | 20·54 | 72·01 | 13·12 | 199·5 | 8·87 |
| 18·95 | 20·18 | 75·18 | 12·97 | 329·2 | 7·26 |
| 24·39 | 18·52 | 83·28 | 12·14 | 492·8 | 1·59 |

### 7. Diäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH_2Cl$.

Mol.-Gew. 109·57 (Tabelle 7).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·2 und 2·5 · 10⁻⁸, maximal 10 %.

Tabelle 7. Diäthylammoniumchlorid.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 9·493 | 2·43 | 39·01 | 1·21 | 99·91 | 0·758 |
| 9·835 | 2·40 | 54·00 | 1·02 | 103·5 | 0·750 |
| 18·28 | 1·76 | 55·95 | 1·01 | 246·8 | 0·514 |
| 18·94 | 1·73 | 80·05 | 0·839 | 255·8 | 0·503 |
| 37·65 | 1·22 | 82·94 | 0·834 | | |

### 8. Lithiumpikrat $LiO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Mol.-Gew. 234·98 (Tabelle 8).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit 2 · 10⁻⁸, maximal 15 %.

Tabelle 8. Lithiumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 8·078 | 1·63 | 45·95 | 0·704 | 210·0 | 0·442 |
| 15·56 | 1·07 | 68·13 | 0·618 | | |
| 32·04 | 0·836 | 85·02 | 0·583 | | |

### 9. Natriumpikrat $NaO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Mol.-Gew. 251·04 (Tabelle 9).

Vier Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·1 bis 3·3 · 10⁻⁸, maximal 6 %.

Tabelle 9. Natriumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·398 | 23·76 | + 0·13 | 8·716 | 13·39 | 35·95 | 7·12 |
| 2·198 | 20·85 | − 0·65 | 12·13 | 11·61 | 36·36 | 7·03 |
| 2·694 | 20·10 | − 0·27 | 12·50 | 11·44 | 44·86 | 6·47 |
| 4·233 | 17·32 | − 0·11 | 16·90 | 9·94 | 53·10 | 6·27 |
| 4·263 | 17·11 | − 0·26 | 18·53 | 9·52 | 57·14 | 6·06 |
| 5·546 | 15·59 | + 0·27 | 23·23 | 8·52 | 66·27 | 5·79 |
| 6·296 | 14·90 | + 0·4 | 24·25 | 8·40 | 110·9 | 4·90 |
| 7·943 | 13·80 | + 1·6 | 24·98 | 8·42 | 163·7 | 4·70 |
| 8·212 | 13·64 | + 1·9 | 35·82 | 7·28 | | |

$$\lambda = 32 - 2240 \sqrt{c}.$$

### 10. Kaliumpikrat $KO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Mol.-Gew. 267·14 (Tabelle 10).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit 2·4 und 3·3 · 10⁻⁸, maximal 10 %.

Tabelle 10. Kaliumpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·8373 | 32·36 | − 0·25 | 4·542 | 30·96 | + 0·19 | 10·22 | 28·93 | − 0·22 |
| 2·478 | 31·55 | − 0·06 | 6·653 | 30·14 | + 0·05 | 21·77 | 26·92 | ± 0·00 |
| 2·674 | 31·58 | + 0·06 | 7·787 | 29·63 | − 0·13 | 27·26 | 26·10 | + 0·02 |
| 4·214 | 30·97 | ± 0·00 | 8·496 | 29·57 | − 0·01 | | | |

$$\lambda = 34{\cdot}0 - 480\sqrt{c}.$$

11. Silberpikrat $AgO(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 335·92 (Tabelle 11).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $2{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 7 %.

Tabelle 11. Silberpikrat.

| $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1·256 | 23·15 | 7·144 | 14·67 | 32·65 | 8·61 |
| 2·418 | 19·76 | 10·59 | 12·85 | | |
| 4·980 | 16·18 | 13·21 | 11·89 | | |

In der nachfolgenden Tabelle 12 haben wir die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen für die gemessenen Salze zusammengestellt. Die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes bestimmt[1]). Beim Diäthylammoniumchlorid wurde die Grenzleitfähigkeit unter der Annahme der Gültigkeit des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen berechnet.

Tabelle 12.
Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen.

| Salz $v =$ | $\infty$ | 50000 | 20000 | 10000 | 5000 | 2000 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(C_2H_5)_4NPi$ . . . . . | 31·90 | 31·54 | 31·29 | 31·11 | 30·77 | 30·13 | 29·34 |
| $(C_2H_5)_4NCl$ . . . . . | 34·45 | 34·04 | 33·81 | 33·55 | 33·19 | 32·48 | 31·15 |
| $(C_2H_5)_4NBr$ . . . . . | 36·70 | 36·30 | 36·10 | 35·84 | 35·48 | 34·71 | 33·85 |
| $(C_2H_5)_4NJ$ . . . . . . | 37·1 | — | — | 36·1 | 35·6 | 34·7 | 34·2 |
| $(C_2H_5)_4NClO_4$ . . . . | 37·05 | — | 36·39 | 36·11 | 35·72 | 34·96 | 34·12 |
| $(C_3H_7)_4NJ$ . . . . . . | 34 | — | — | (33·1) | (32·7) | 31·9 | 30·9 |
| $(C_5H_{11})_4NJ$ . . . . . . | 31·9 | — | — | (31·0) | (30·7) | 29·9 | 29·1 |
| $(C_2H_5)_2NH_2Pi$ . . . . | 35·40 | 30·00 | 26·75 | 23·65 | 19·80 | 15·00 | 11·60 |
| $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ . . . . | (38·0) | — | — | 2·37 | 1·68 | 1·06 | 0·76 |
| $(C_5H_{11})_3NHPi$ . . . . | (29) | — | — | (20·8) | 18·2 | 14·7 | 11·6 |
| $LiPi$ . . . . . . . . . | — | — | — | 1·37 | 1·00 | 0·79 | 0·57 |
| $NaPi$ . . . . . . . . . | 32 | 21·9 | 16·18 | 12·65 | 9·15 | 6·35 | 5·10 |
| $KPi$ . . . . . . . . . | 34 | 31·8 | 30·6 | 29·2 | 27·2 | — | — |
| $AgPi$ . . . . . . . . . | 32 | 20·7 | 16·2 | 13·1 | 10·4 | — | — |

[1]) Vgl. den Aufsatz III dieser Reihe. Z. physikal. Ch. (A) **163**, 321. 1933.

In die Tabelle aufgenommen sind auch einige ältere Messungen des einen von uns (Tetrapropylammoniumjodid, Tetraamylammoniumjodid und Triamylammoniumpikrat).

Graphisch dargestellt sind die Leitfähigkeiten der gemessenen Salze in der Fig. 1.

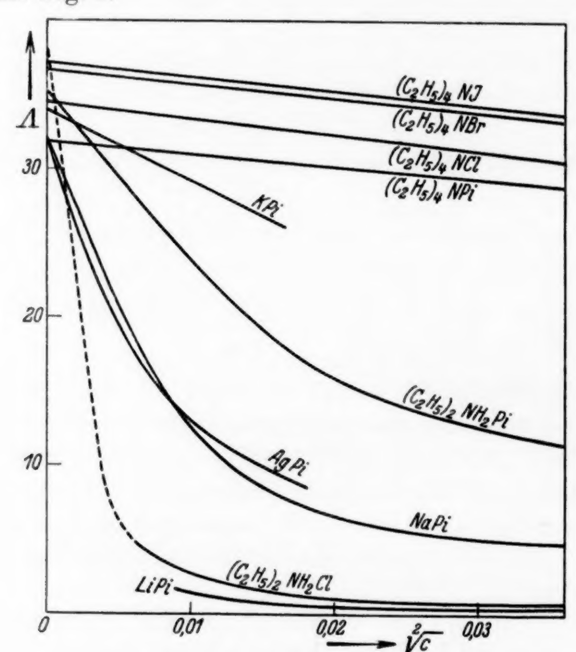



Fig. 1. Leitfähigkeiten in Nitrobenzol.

**b) Amine.**

In den folgenden Tabellen geben wir einige Messreihen wieder die wir für Amine und Hydrazine in Nitrobenzol erhielten. Da die Leitfähigkeit der Amine in Nitrobenzol sich zeitlich ändert, so untersuchten wir neben dem Einfluss der Konzentration hauptsächlich die durch die Zeit hervorgerufenen Änderungen der Leitfähigkeit.

Die zu den Messungen verwendeten Amine wurden sorgfältig getrocknet und fraktioniert destilliert.

1. Iso-Amylamin (iso-$C_5H_{11}NH_2$).

In Tabelle 13 sind die Leitfähigkeitswerte angegeben, die wir sofort nach der Einwaage erhielten. Tabelle 14 gibt die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit wieder. Die Lösung war farblos.

Tabelle 13. Amylamin.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C$ = 0·0155 | 0·0846 | 0·259 | 0·517 |
| $\lambda$ = 0·00225 | 0·00166 | 0·00158 | 0·00142 |

Tabelle 14. Amylamin ($C$ = 0·517).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $z$ = 0 | 24 | 40 | 75 | 120 Stunden |
| $\lambda$ = 0·00142 | 0·00468 | 0·00574 | 0·00686 | 0·00857 |

## 2. Tri-iso-Amylamin (iso-$C_5H_{11})N$.

In Tabelle 15 sind die Leitfähigkeiten des Triamylamins sofort nach der Einwaage wiedergegeben.

Tabelle 15.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C$ = 0·0138 | 0·0346 | 0·0969 | 0·138 | 0·208 |
| $\lambda$ = 0·00707 | 0·00644 | 0·00497 | 0·00468 | 0·00416 |

Die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit des Triamylamins in Nitrobenzol bei der Konzentration $C$ = 0·208 haben wir in Tabelle 16 zusammengestellt. Die Lösung färbte sich im Laufe der Untersuchung intensiv gelb und bildete beim Schütteln Schaum.

Tabelle 16.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $z$ = 0 | 3 | 20 | 72 | 96 Stunden |
| $\lambda$ = 0·00416 | 0·00443 | 0·00541 | 0·00583 | 0·00610 |

## 3. Hydrazin $H_2N-NH_2$.

In den Tabellen 17 und 18 ist ebenso wie bei den Aminen die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration und von der Zeit wiedergegeben.

Tabelle 17.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C$ = 0·0681 | 0·166 | 0·375 | 0·729 |
| $\lambda$ = 0·000372 | 0·000474 | 0·000718 | 0·00115 |
| $\frac{\lambda}{\sqrt{c}}$ = 0·0014 | 0·0012 | 0·0012 | 0·0013[1] |

Tabelle 18 ($C$ = 0·729).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $z$ = 0 | 0·25 | 0·75 | 12 Stunden |
| $\lambda$ = 0·00115 | 0·00214 | 0·00298 | 0·00361 |

[1]) Die $\lambda$-Werte verhalten sich, umgekehrt wie bei den typischen Elektrolyten, direkt proportional den $\sqrt{c}$-Werten; siehe auch WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) 147, 1. 1930.

### 4. Phenylhydrazin $(C_6H_5)NHNH_2$.

Die Messungen sind in der Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C$ = 0·0182 | 0·0909 | 0·182 | 0·274 | 0·364 | 0·545 |
| $\lambda$ = 0·000232 | 0·000223 | 0·000204 | 0·000202 | 0·000198 | 0·000183 |

Die Farbe der Lösungen stieg mit wachsender Konzentration von Gelb bis Tieforange. Nach 24 Stunden hatte die konzentrierteste Lösung eine Äquivalentleitfähigkeit von 0·000804.

Wie die Messungen an Aminen und an Hydrazinen in Nitrobenzol zeigen, besitzt auch Nitrobenzol die Fähigkeit, mit basischen Stoffen sehr schwache Elektrolyte zu bilden. Allerdings liegen die Leitfähigkeiten der so entstandenen Salze etwa um zwei Zehnerpotenzen niedriger, als die des schwächsten von uns gemessenen Salzes, des Lithiumpikrats. Die aus den Hydrazinen entstandenen Salze sind schwächer als die Salze der Amine. Interessant ist die Reaktionsmöglichkeit des tertiären Amins mit dem Nitrobenzol, da in diesem Falle der Wasserstoff des Benzolkerns an der Salzbildung beteiligt sein müsste. Vielleicht deutet hierauf die intensive Gelbfärbung der Lösung hin, die wir beim primären Amin nicht beobachteten. Die Reaktion des Amylamins mit Nitrobenzol könnte unter anderem etwa folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_5N\begin{smallmatrix}O\\ O\end{smallmatrix} + HNHC_5H_{11} \rightarrow C_6H_5-N\begin{smallmatrix}OH\\ NHC_5H_{11}\\ O\end{smallmatrix} \rightarrow \left[C_6H_5-N\begin{smallmatrix}O\\ NHC_5H_{11}\\ O\end{smallmatrix}\right]' + H^{\cdot}.$$

## Zusammenfassung.

1. Die Dichte und innere Reibung von Nitrobenzol von einer Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{25} = 2 \cdot 10^{-8}$ werden bei 25° bestimmt.

2. Es werden die Leitfähigkeiten von Lösungen folgender Salze bei 25° C bis zu Verdünnungen von 50000 Litern gemessen: Tetraäthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, -perchlorat, Diäthylammoniumpikrat, -chlorid, Lithiumpikrat, Natriumpikrat, Kaliumpikrat und Silberpikrat.

3. Es werden die Leitfähigkeiten von einigen Aminen und Hydrazinen in Nitrobenzol bestimmt und die Reaktionsmöglichkeit zwischen Solvens und gelöstem Stoff besprochen.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.

August 1932.

# Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung[1]).

## XI. Zur Einteilung der Stärkearten in Gruppen nach dem Röntgenspektrum und nach den Eigenschaften des Amylopektins[2]).

Von

M. Samec und J. R. Katz

unter teilweiser Mitarbeit von R. Klemen.

(Aus dem chemischen Institut der Alexander-Universität in Ljubljana und aus dem chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 9. 30.)

Bekanntlich weisen Stärkearten aus verschiedenen Pflanzen charakteristische Unterschiede auf. Zwischen den Röntgenspektren einerseits (*A*-, *B*- oder *C*-Spektrum) und gewissen Eigenschaften des aus der Stärke bereiteten Amylopektins andererseits, besteht eine deutliche Parallele. In Konsistenz und in Aspekt des Amylopektins stehen die Stärkearten mit *C*-Spektrum zwischen denen mit *A*- und mit *B*-Spektrum. Dagegen stimmen in elektrochemischer Hinsicht (Wasserstoffionenkonzentration des Amylopektins pro ein Grammatom *P*) Stärkearten mit *B*- und mit *C*-Spektrum weitgehend überein; während sie sich charakteristisch unterscheiden von solchen mit *A*-Spektrum (Gramineenstärke).

### 1. Einleitung.

Die Röntgenspektrographie der Stärke hat — besonders im Laufe der letzten Jahre — eine Reihe grundlegender neuer Tatsachen ans Licht gefördert und sich als eine wichtige Untersuchungsmethode bei den Stärkeproblemen erwiesen. Bei diesen komplizierten Fragen ist aber jede einseitige Behandlung mit Gefahr verbunden. Besonders die Ergänzung durch elektrochemische Methoden erweist sich als

[1]) Das Erscheinen der Arbeit ist durch äussere Umstände ausserordentlich verzögert worden, während die ihr zugrunde liegenden experimentellen Arbeiten teilweise weitergeführt worden sind. Es ist deswegen bei der am 14. Oktober 1932 eingegangenen Korrektur eine Reihe wesentlicher Zusätze und Veränderungen vorgenommen worden. [2]) X. Abhandlung: Z. physikal. Ch. (A) **158**, 346. 1932.

notwendig[1]). Wir sind daher vor $1^1/_2$ Jahren zu einer Mitarbeit zusammengetreten, damit eine Reihe weiterer Probleme, welche eine gleichzeitige Bearbeitung nach beiden Methoden am gleichen Stärkemuster erfordern, so untersucht werden. Der eine von uns hat dabei hauptsächlich die röntgenspektrographische Seite der Arbeit, der andere die kolloidchemische auf sich genommen. Die Probleme wurden aber in gemeinschaftlicher Überlegung gefasst und ausgearbeitet, die Mitteilungen zusammen geschrieben. Zu diesem Zwecke sind wir mehrfach zusammen gekommen. Es scheint uns jetzt an der Zeit mit Veröffentlichungen anzufangen. Wir werden dieselben innerhalb der Reihe „Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung" in dieser Zeitschrift erscheinen lassen.

## 2. Literaturübersicht und Problemstellung.

Dass die Stärke verschiedener Pflanzen verschiedene Eigenschaften hat, wurde schon früh erkannt. Form der Körner, Dichte, spezifisches Brechungsvermögen, Wassergehalt, Phosphorgehalt, Quellungswärme in Wasser und wohl alle anderen bisher gemessenen physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden verschieden gefunden. Ihr Röntgenspektrum war verschieden. Die Verkleisterungstemperatur, die Viscosität und das Klebe- und Verfestigungsvermögen des Kleisters waren je nach der Pflanzenart verschieden; ebenso die Geschwindigkeit der Retrogradation und die Grösse des retrogradierten Anteils. Die typischen Änderungen durch Trocknen waren verschieden schwer zu verwirklichen. Die mittlere Molatgrösse der unter bestimmten Bedingungen hergestellten Lösungen war verschieden gross. Die Stärkearten waren weiter in der Bildung von Furfurol, in ihrer Reaktion mit Jod und in ihrer Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure verschieden. Auch diastatischen Fermenten gegenüber benahmen sie sich verschieden. Endlich war ihre Assimilierbarkeit bei Zuckerkrankheit anscheinend verschieden. Angesichts der grossen Verschiedenheiten hat der bekannte französische Biochemiker und Bakteriologe E. DUCLAUX[2]) die Identität der Stärkesubstanz bezweifelt; ähnliche Äusserungen finden sich an vielen Stellen in der Literatur[3]).

[1]) Siehe auch J. R. KATZ, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. I. (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37. 1930.) [2]) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur **9**, 214. 1895. [3]) Vgl. F. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. I, S. 313. Jena 1905.

Prüft man das vorliegende Tatsachenmaterial — eine Literaturübersicht über die bis jetzt beobachteten Unterschiede der Stärkearten versuchen wir in einer späteren Abhandlung dieser Reihe zu geben[1]) — so fällt vor allem auf, dass die meisten Beobachtungen mehr zufällig als systematisch gemacht worden sind und daher eigentlich nur Hinweise bringen, in welcher Richtung systematische Beobachtungen am besten zu machen wären. Es stellt sich überdies heraus, dass die Stärkekörner aus verschiedenen Organen der gleichen Pflanzenart, aus verschiedenen Varietäten der gleichen Pflanzen usw. Verschiedenheiten aufweisen[2]). Die Stärkekörner sind eben ein gewachsenes Produkt und nicht eine wohl definierte chemische Substanz, welche in homogener Phase vorliegt. Sie besitzen eine verborgene Struktur[3]), und es bleibt vielfach sehr unklar, wieviel von den beobachteten Verschiedenheiten dieser verborgenen Struktur, wieviel chemischen und physikalisch-chemischen Unterschieden der Stärke zu verdanken sind.

Eine gute Unterscheidung der Stärkearten soll nicht eine dieser Eigenschaften willkürlich herausgreifen und als Basis der Einteilung benutzen, sondern versuchen, das Symbatgehen verschiedener — wenn möglich grundlegender — Unterschiede festzustellen und auf Grund einer solchen Gruppe von symbatgehenden Eigenschaften die Einteilung vorzunehmen. Wo eine gewachsene Struktur das Problem kompliziert, könnte leicht mehr als eine Gruppe symbatgehender Eigenschaften vorliegen; wo die Röntgenspektrographie gelehrt hat, dass ein und dieselbe Stärkesubstanz in mehreren Modifikationen auftreten kann, haben wir einen zweiten Grund um von vorn herein mit dieser Komplikation zu rechnen.

Jedenfalls steht fest, dass die Form der Stärkekörner, welche bei den einzelnen Arten so typisch verschieden ist, als Basis einer solchen Klassifikation wenig brauchbar ist. Arthur Meyer[4]) z. B. hat seinerzeit die Stärkekörner in eine ganze Reihe von Gruppen ein-

---

[1]) Die bisherigen Literaturübersichten sind noch sehr unvollkommen; Anfänge von solchen findet man in E. Abderhaldens Biochemisches Handlexikon, Bd. 2, S. 142 und bei M. Samec und H. Haerdtl, Kollch. Beih. **12**, 28. 1920. [2]) Für die Verschiedenheiten der Stärke bei verschiedenen Kartoffelarten hat J. Kavčič (Kollch. Beih. **30**, 406. 1930) die Verschiedenheit der Eigenschaften studiert. [3]) J. R. Katz und L. M. Rientsma, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 76. 1930 (III. Abhandlung zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung). A. Meyer, Die Stärkekörner (G. Fischer, Jena 1895), S. 189 bis 206. Kurt Hess, loc. cit. [4]) Arhtur Meyer, Die Stärkekörner. Jena 1905, S. 100 bis 137.

geteilt. Aber es zeigte sich nicht, dass dieser Einteilung auch eine entsprechende Verschiedenheit anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften entspricht.

Ein erstes Beispiel eines solchen Symbatgehens wichtiger Eigenschaften wird unserer Ansicht nach von der Übereinstimmung zwischen Röntgenspektrogramm der nativen Stärke und Eigenschaften der daraus bereiteteten Amylopektine gebildet[1]). Wir werden in dieser Abhandlung dieses erste Beispiel von Symbatgehen ausführlich studieren. Der Fall scheint uns deswegen besonders interessant, weil sowohl Röntgenspektrogramm wie Eigenschaften des Amylopektins offenbar grundlegende Eigenschaften einer Stärkeart sind; und zweitens deshalb, weil bei der Herstellung des Amylopektins das Röntgenspektrum verändert wird, so dass etwas Tieferes als das vielleicht zufällige Röntgenspektrum in den Eigenschaften des Amylopektins hervortritt, etwas, das vielleicht zusammenhängt mit der Ursache, warum die native Stärke gerade dieses Röntgenspektrum bekommen hat.

Es sei uns gestattet, kurz die bisher bekannten Tatsachen über beide Eigenschaften anzuführen und dann die neuen Versuche zu beschreiben, welche wir zur Abrundung des vorliegenden Tatsachenmaterials und zur näheren Prüfung der Frage ausgeführt haben.

### 3. Die bisher bekannten Tatsachen über kolloidchemische und elektrochemische Differenzen zwischen den Amylopektinen der verschiedenen Stärkearten.

Der erste gelungene Versuch, die Stärkekörner nach ihrem verschiedenen physikochemischen Verhalten in einige grosse Kategorien einzuteilen, wurde von M. Samec im Jahre 1924 durchgeführt[2]). Bei passend geführter Elektrodialyse erhält man aus Stärkelösungen, welche durch Erhitzen eines gleichmässigen 2 % igen Kleisters unter Druck (etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde auf 120°) erhalten wurden, zwei Schichten. Die eine davon stellt eine recht leicht bewegliche, ziemlich klare Flüssigkeit vor und bleibt bei Lösungen verschiedener Stärkearten

[1]) Siehe auch J. R. Katz und Th. B. van Itallie, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930 (V. Abhandlung zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung); besonders S. 91, Fussnote 3. [2]) M. Samec, M. Minaeff und N. Ronžin, Kollch. Beih. **19**, 203. 1924. Mehrere Angaben über die Verschiedenheiten der Stärkearten und ihrer Amylopektine finden sich auch bei M. Samec und H. Haerdtl, Kollch. Beih. **12**, 281. 1920.

ziemlich gleich (Amylose). Der zweite Anteil (Amylopektin) scheidet sich am Boden oder an einer Elektrodenmembran aus und variiert mit der Stärkeart sehr stark.

Bei Kartoffelstärke bildet dieser Anteil eine klare, farblose, dicke, schleimige Flüssigkeit, welche von dem anderen Anteil durch eine scharfe Trennungsfläche abgegrenzt ist. Bei Weizenstärke ist der abgeschiedene Lösungsanteil weiss, trüb, undurchsichtig, flockig; er scheidet sich überhaupt nur schwer ab und bildet kein zusammenhängendes Ganzes. Zwischen diese beiden Extreme lassen sich nun andere Stärkearten (untersucht wurden damals Colchicum autumnale, Marantha, Manihot, Curcuma, Rosskastanie, Mais, Reis) einreihen. Die Rosskastanienstärke ist nach der Konsistenz ihres Amylopektins typisch kartoffelig, die Colchicumstärke steht ihr sehr nahe, Reis- und Maisstärke erweisen sich mit der Weizenstärke als äusserst verwandt. Die anderen Stärkearten stehen in Konsistenz zwischen dem Kartoffel- und dem Weizentypus. Diese Unterschiede sind ungemein typisch und es fällt dem Erfahrenen leicht zu unterscheiden, ob ein Amylopektin zur einen oder zur anderen Gruppe gehört. Es fällt aber schwer diese Charakteristik so in Worten zu fassen, dass der Unterschied demjenigen einleuchtet, der die Erscheinungen nie selber gesehen hat. Wir begnügen uns hier die Beschreibung anzuführen, die Samec im Jahre 1924 gegeben hat, werden im fünften Abschnitt — bei der Beschreibung neuer Untersuchungen — den Versuch machen, diese Unterschiede genauer zu fassen.

Elektrochemisch zeigen sich die folgenden typischen Unterschiede in den Amylopektinen:

a) Verschiedene potentiometrische Wasserstoffionenaktivität. Auf 1 Grammatom Phosphor kommen beim Amylopektin folgende Mengen Grammionen aktiven Wasserstoffs:

| Kartoffel | Marantha | Tapioca | Rosskastanie | Reis | Mais | Weizen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·60 | 0·36 | 0·34 | 0·41 | 0·05 | 0·02 | 0·02 |

b) Zur elektrochemisch feststellbaren Neutralisation brauchen die Amylopektine bei der Kartoffelstärke und ähnlichen mehr Akali (1·2 bis 1·9 Äquivalent pro Grammatom Phosphor) als die Weizenstärke und ähnliche (0·3 bis 0·1 Äquivalente).

c) Das Auswaschen der letzten Menge von Kationen aus dem Amylopektin (Zufügen von verdünnter $HCl$ und Elektrodialyse) führt bei dem Kartoffelamylopektin und ähnlichen zu einem Anstieg der Menge freier $H$-Ionen, bei dem Weizenamylopektin und ähnlichen zu einem nahezu neutralen Produkt.

d) Das Weizenamylopektin und ähnliches hat meistens eine viel kleinere Leitfähigkeit (1% Lösung, angegeben als $10^{-6} K$), wenn man es (nach extremer Entfernung der Ionen durch Elektrodialyse) untersucht.

| Kartoffel | Marantha | Tapioca | Rosskastanie | Reis | Mais | Weizen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 68 | 12 | 3 | 7 | 2 | 2 | 2 |

Später, im Jahre 1927, hat M. SAMEC[1]) nachgewiesen, dass bei der Weizenstärke das Amylopektin wahrscheinlich an ein Vitellin — ein $N$- und $P$-haltiger Eiweisskörper — gebunden ist, während es bei der Kartoffelstärke von anorganischen Kationen neutralisiert wird. Wäscht man nämlich die Weizenstärke mit Kalilauge aus, und zwar in einer solchen Konzentration ($5 \cdot 10^{-2}$ norm.), dass das Stärkekorn noch unverquollen (unverkleistert) bleibt, und wäscht man nachher das Alkali sorgfältig aus, dann liefert die so vorbehandelte Weizenstärke Lösungen, deren Amylopektin dem Kartoffelamylopektin ausserordentlich ähnlich ist; elektrodialytisch erhält man jetzt (nachdem die letzten eventuell noch anwesenden Kationen ausgewandert sind) fast durchsichtige, dicke, äusserst schleimige Gele. In diesen Präparaten ist nun die elektrometrisch feststellbare Wasserstoffionenaktivität, sowie die zur potentiometrischen Neutralisation notwendige Menge Natronlauge den Kartoffelzahlen entsprechend geworden[2]) (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 vereinigt die Resultate aus den Jahren 1924 bis 1927 übersichtlich. Die nativen Stärkearten wurden nach der Konsistenz in drei Gruppen geteilt. In der ersten Gruppe war die Konsistenz kartoffelähnlich, in der zweiten weizenähnlich, in der dritten lag eine Zwischenstufe der Konsistenz vor.

Wie man sieht, besteht in den elektrochemischen Zahlen zwar ein typischer Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Gruppe, aber die dritte Gruppe steht in dieser Hinsicht nicht deutlich zwischen der ersten und der zweiten Gruppe, sondern die dritte Gruppe lässt sich elektrochemisch wahrscheinlich nicht von der ersten unterscheiden. Doch sind weitere Versuche an mehr Stärkearten notwendig, bevor wir sicher sein können, dass nicht doch die dritte Gruppe zwischen der ersten und der zweiten steht.

---

[1]) M. SAMEC (nach Versuchen von L. GUZELJ, J. KAVČIČ und L. KLINC), Bioch. Z. **186**, 356 bis 359. 1927. [2]) Auch die Leitfähigkeit ist zu jener Grössenordnung angestiegen, wie wir sie bei den Kartoffelamylopektinlösungen zu finden gewohnt sind (pro Atom Phosphor gerechnet); und das von Kationen gründlichst befreite Produkt ist stark sauer geworden, statt nahezu neutral zu reagieren (wie bei der nicht vorbehandelten Weizenstärke).

Tabelle 1.

| Stärkearten | Konsistenz | *H*-Ionenaktivität per Grammatome *P* (in 1%iger Lösung) | Zur potentiometrischen Neutralisation nötige Menge *NaOH* per Grammatome *P* |
|---|---|---|---|
| Kartoffel | kartoffelähnlich | 0·60 | 1·48 |
| Colchicum | „ | — | — |
| Rosskastanie | „ | 0·41 | 2·05 |
| Reis | weizenähnlich | 0·047 | 0·0 |
| Mais | „ | 0·019 | 0·55 |
| Weizen | „ | 0·024 | 0·34 |
| Marantha | Zwischenstufe | 0·36 | 1·9 |
| Tapioca | „ | 0·34 | 2·4 |
| Mit $5 \cdot 10^{-2}$ norm. *KOH* gewaschene Weizenstärke | kartoffelähnlich | 0·34 | 3·3 |

Es wurde damals versucht zwei Grenztypen für die verschiedenen Stärkearten aufzustellen: Knollenstärke (mit dem typischen Repräsentanten der Kartoffelstärke) und Samenstärke (mit dem typischen Repräsentanten der Weizenstärke). Die Benennung hatte natürlicherweise nur den Sinn einer vorläufigen Gruppierung, da ja z. B. die Herbstzeitlosenstärke eine Zwiebelstärke ist und die auch zum Kartoffeltypus gehörige Rosskastanienstärke eine Samenstärke darstellt. Die dritte Gruppe wurde damals vielfach zu den Knollenstärken gerechnet, obwohl die abweichende Konsistenz der Amylopektine schon damals bemerkt worden war; man wusste aber nicht — weil zu wenige Stärkearten untersucht worden waren — welchen Wert dieser Tatsache beizulegen. Die Vergleichung mit den Röntgenspektra gibt aber Veranlassung — wie wir sehen werden — eine solche Differenz nicht ohne besonderer Diskussion für unwichtig zu halten.

### 4. Die bisher bekannten Tatsachen über die Unterschiede im Röntgenspektrum der verschiedenen Stärkearten.

Auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch das Studium des Röntgenspektrums von Stärke aus verschiedenen Pflanzen, kam später, im Jahre 1928, v. Náray-Sazbó[1]) zu einer ähnlichen Unterscheidung zwischen Weizenstärke (und den ihr ähnlichen Stärkearten) einerseits und Kartoffelstärke (und den mit dieser übereinstimmenden

[1]) St. v. Náray-Szabó, Lieb. Ann. **465**, 299. 1928.

Stärkearten) andererseits. Anscheinend hatte v. Náray-Szabó übersehen, dass M. Samec schon vor ihm eine ähnliche Unterscheidung vorgeschlagen hatte. Dadurch entging ihm die interessante Tatsache, dass man auf einem zweiten ganz anderen Weg zu einer ähnlichen Einteilung gekommen ist; eben diese Tatsache versuchen wir in der vorliegenden Abhandlung zu studieren. Sie scheint uns um so interessanter, da nicht ohne weiteres einzusehen ist, warum in den beiden Kriterien Übereinstimmung bestehen sollte.

Die röntgenspektrographischen Tatsachen, auf denen v. Náray-Szabó seine Einteilung gründete, waren folgende:

Alle von ihm untersuchten Stärkearten — 17 verschiedene — hatten in fast allen Interferenzringen das gleiche Röntgenspektrum. Aber bei näherer Untersuchung ergaben sich doch zwei charakteristische Unterschiede. In der ersten Gruppe, für welche die Kartoffelstärke typisch ist, ist eine sehr starke Interferenz von kleinem Diameter (Netzebenenabstand $d = 16{\cdot}0$ Å) anwesend, während dieselbe in der anderen Gruppe fehlt; andererseits soll in der letztgenannten Gruppe der von ihm sogenannte 8-Ring stärker sein als in der Kartoffelgruppe. Die Diagramme der zur selben Gruppe gehörenden Stärkearten sollen untereinander gleich sein in der Lage und der relativen Intensität der Interferenzen.

Seiner Meinung nach sollen beide Gruppen scharf getrennt sein, ohne Übergangstypen.

Auf diese beiden Unterschiede gestützt, schlägt er eine Einteilung der Stärkearten in solche der „Kartoffelgruppe“ und solche der „Reisgruppe“ vor. Zu diesen beiden Gruppen gehören nach ihm die folgenden Stärkearten[1]):

| | |
|---|---|
| Kartoffel | Reis |
| Curcuma angustifolia | Weizen |
| Canna indica | Hirse |
| Canna edulis | Marantha arundinacea |
| Musa paradisiaca | Ipomoea tjalappa |
| Dioscoraea alata | Arum esculentum |
| Arraucalia esculenta | Batatas edulis |
| Jatropha Manihot | |
| Arraucaria brasiliensis | |
| Xuxu (gurkenartiges Gewächs) | |

[1]) Die von ihm untersuchten exotischen Stärkearten stammten, wie er angibt, aus den Sammlungen von Prof. Miehe und von Prof. Ullrich (Berlin). Die erst-

J. R. KATZ und TH. B. VAN ITALLIE[1]) haben im Jahre 1930 die Frage des verschiedenen Röntgenspektrums verschiedener nativer Stärkearten von neuem studiert. Sie bestätigten die Tatsache, dass die nativen Stärkearten charakteristisch verschiedene Röntgenspektra haben, kommen aber zu einer anderen Klassifikation der Stärkearten. In der Einteilung zu zwei scharf getrennten Gruppen können sie v. NÁRAY-SZABÓ nicht folgen. Sie finden allerlei Zwischenstufen zwischen zwei extremen Typen, welche von Weizen- und Haferstärke einerseits, von Kartoffel-, Canna- und Rosskastanienstärke andererseits dargestellt werden. In bezug auf den 1-Ring finden sie, dass derselbe in der ersten dieser beiden Gruppen (Weizen usw.) ganz fehlt, in der zweiten (Kartoffel usw.) konstant anwesend ist und eine typische grosse Intensität hat. Dazwischen stehen aber native Stärkearten, wie von Musa paradisiaca (Fruchtfleisch) und von Manihot utilissima (Rhizome), wo er mittelgrosse Intensität hat, und solche, wie von Metroxylon (echter Sago), wo er ganz geringe Intensität hat (eben sichtbar). Überdies ist er bei einigen Stärkearten sehr wechselnd an Intensität, je nach dem Muster (eventuell nach der Varietät?), z. B. bei Arrowroot, der Stärke verschiedener Marantha-arten. Auch in anderer Hinsicht bestehen Zwischenstufen zwischen den beiden oben erwähnten extremen Typen[2]).

Da aber typische Unterschiede da sind, versuchen diese Autoren doch ihrerseits eine neue Klassifikation, die sie aber als eine nur vorläufige betrachten; vorläufig, weil eine richtige Klassifikation ihrer Meinung nach nicht nur das Röntgenspektrum berücksichtigen darf, sondern auch die anderen Eigenschaften, in denen die verschiedenen Stärkearten typisch verschieden sind. KATZ und VAN ITALLIE gebrauchen die von ihnen festgestellten Unterschiede zwischen nativer und retrogradierter Weizenstärke[3]) als Grundlage ihrer Einteilung. Diese Unterschiede sind:

genannte Sammlung ist die des Museums des Botanischen Instituts der Landwirtschaftlichen Hochschule (Berlin), die andere die des Museums des Botanischen Gartens (Berlin).

[1]) J. R. KATZ und TH. B. VAN ITALLIE. Alle Stärkearten haben das gleiche Retrogradationsspektrum (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930). (V. Abhandlung zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.) Besonders der erste Abschnitt dieser Abhandlung behandelt das Röntgenspektrum der nativen Stärkearten.
[2]) Z. B. in der relativen Intensität des 2-Ringes und des 3-Ringes (in bezug auf den 4-Ring). [3]) Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. I. Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37. 1930; II. Z. physikal. Ch. **150**, 60. 1930; V. Z. physikal. Ch. (A) **150**, 90. 1930.

a) Das Vorkommen oder Fehlen eines intensiv geschwärzten Interferenzringes von kleinem Diameter ($d = 15{\cdot}9$ Å).

b) Der 6-Ring (in der Bezeichnung dieser Autoren); derselbe entspricht der 7. und 8. Interferenz in der Bezeichnung v. Náray-Szabós) kann einfach sein oder zu zwei Ringen gespalten [6a und 6b[1])].

Katz und van Itallie versuchten dann rein phänomenologisch eine vorläufige Einteilung der Röntgenspektra, indem sie nur diese beiden Unterschiede in Betracht ziehen. Sie kommen dann zu drei Gruppen von nativen Stärkearten — nur nach dem Röntgenspektrum beurteilt —, deren Röntgendiagramm sie vorläufig *A*-, *B*- und *C*-Spektrum genannt haben, ein Name, der gewählt wurde um nichts zu präjudizieren:

1-Ring fehlend, 6-Ring einfach: *A*-Spektrum.

1-Ring fehlend, 6-Ring doppelt: bis jetzt nicht bei nativer Stärke beobachtet.

1-Ring anwesend, 6-Ring doppelt: *B*-Spektrum.

1-Ring anwesend, 6-Ring einfach: *C*-Spektrum.

Bei den verschiedenen, ein *C*-Spektrum aufweisenden Stärkearten ist die relative Intensität des 1-Ringes sehr verschieden; im Falle einer wohl definierten chemischen Modifikation müsste der 1-Ring eine konstante relative Intensität aufweisen.

Das *A*-Spektrum von Katz und van Itallie entspricht ungefähr dem Spektrum der Reisgruppe im Sinne von v. Náray-Szabó, das *B*-Spektrum entspricht dem Spektrum der Kartoffelgruppe. Das *C*-Spektrum aber umfasst diejenigen Zwischenstufen, welche v. Náray-Szabó nicht bemerkt hat. Zu erwähnen ist noch, dass das *B*-Spektrum (bei den nativen Stärkearten) anscheinend konstant schärfer ausfällt (schmälere Linien) als das *A*-Spektrum.

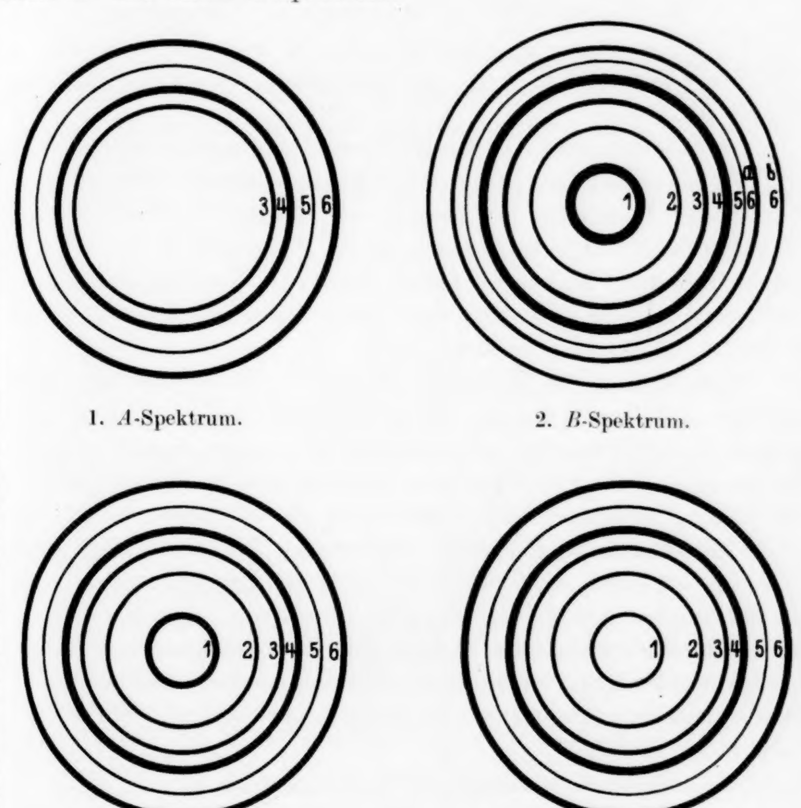
Stärke aus folgenden Pflanzen (bzw. Pflanzenteilen) ergab das nachstehend angeführte Spektrum:

[1]) Vielleicht hatte v. Náray-Szabó den gleichen Unterschied im Auge, als er von einem stärkeren 8-Ring in der Weizenstärke sprach. Diese Beschreibung scheint uns nicht das Wesentliche zu treffen. Der 6-Ring des *A*-Spektrums hat nämlich sicher einen grösseren Diameter als der 6a-Ring des *B*-Spektrums; er hat einen Diameter zwischen denen von 6a und 6b. Der 4-Ring des *A*-Spektrums ist breiter und hat grösseren Diameter als der 4-Ring des *B*-Spektrums; es kommt das — wie das besonders scharfe *A*-Spektrum des Amylopektins gelehrt hat (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 336. 1932) —, weil der 4-Ring des *A*-Spektrums doppelt ist, der 4-Ring des *B*-Spektrums einfach (4- und 6-Ring in unserer Bezeichnung).

Tabelle 2.

| *A*-Spektrum | *B*-Spektrum | *C*-Spektrum |
|---|---|---|
| Weizen (Samen) | Kartoffel (Knollen) | Marantha arundinacea (Knollen) |
| Reis (Samen) | Rosskastanie (Samen) | Manihot utilissima (Knollen) |
| Mais (Samen) | Canna indica (Knollen) | Musa paradisiaca (Fruchtfleisch) |
| Roggen (Samen) | | Metroxylon (Baummark) |
| Hafer (Samen) | | |

Fig. 1, 2 und 3 bringen Schemata von *A*-, *B*- und *C*-Spektrum in natürlicher Grösse, bei einem Abstand von 52 mm zwischen Präparat und Platte. Das *C*-Spektrum steht daher in gewisser Hinsicht zwischen einem *A*- und einem *B*-Spektrum.




1. *A*-Spektrum.

2. *B*-Spektrum.

3. *C*-Spektrum mit mittelstarkem 1-Ring.

4. *C*-Spektrum mit schwachem 1-Ring.

Fig. 1 bis 4. *A*-, *B*- und *C*-Spektrum der nativen Stärkearten.
(Schematisch, Intensität durch Breite der Linie dargestellt.)

Wir erwähnen in diesem Zusammenhang noch, dass J. R. Katz und J. C. Derksen[1]) gefunden haben, dass bei den verschiedenen Stärkearten verschieden intensives Trocknen notwendig ist um eine gleich intensive Änderung des Röntgenspektrums — durch Verlust von Kristallwasser — herbeizuführen. Es fällt dieses Trocknen schwerer bei Weizenstärke (*A*-Spektrum) als bei Kartoffelstärke (*B*-Spektrum), und bei Manihotstärke (*C*-Spektrum) schwerer als bei Weizenstärke. In dieser Hinsicht steht also die native Stärke mit *C*-Spektrum nicht zwischen denen mit *A*- und mit *B*-Spektrum. Weitere Stärkearten haben diese Autoren nicht untersucht.

### 5. Über das Symbatgehen des Röntgenspektrums und der Eigenschaften des Amylopektins bei verschiedenen Stärkearten.

Vergleicht man die Ergebnisse des 3. und des 4. Abschnittes dieser Abhandlung, so tritt ein unverkennbares Symbatgehen der Ergebnisse hervor.

Anscheinend geht die Konsistenz des Amylopektins weitgehend parallel mit dem Röntgenspektrum. Wo die Konsistenz kartoffelähnlich ist, besteht ein *B*-Spektrum; wo die Konsistenz weizenähnlich ist findet man ein *A*-Spektrum; wo die Konsistenz zwischen beiden ist findet man ein *C*-Spektrum, dass — wenigstens was die Intensität des 1-Ringes betrifft — zwischen dem *A*- und dem *B*-Spektrum steht.

Dagegen liegt die Beziehung bei den elektrochemischen Eigenschaften auffälliger Weise anders; und dann in charakteristischer Weise anders. Die Stärkearten mit *A*-Spektrum aus den Samen der Gramineen haben alle weizenähnliche elektrochemische Zahlen, während sowohl die Stärkearten mit *C*-Spektrum, wie diejenigen mit *B*-Spektrum kartoffelähnliche Zahlen aufweisen. Die elektrochemischen Zahlen gehen daher nicht parallel mit dem Röntgenspektrum, sondern die Stärkearten mit *B*- und die mit *C*-Spektrum unterscheiden sich nicht deutlich voneinander, stehen aber zusammen im Gegensatz zu den Stärkearten mit *A*-Spektrum (welche total andere elektrochemische Zahlen aufweisen; dieselben sind kaum sauer, während die anderen stark sauer sind).

Die Tatsache, dass eine mit 0·05 norm. $NaOH$- oder $KOH$-Lösung ausgewaschene Weizenstärke ein Amylopektin liefert, dass sowohl in

[1]) J. R. Katz und J. C. Derksen, Über die Änderungen der Stärkepräparate beim Trocknen (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 100. 1930). (VI. Abhandlung zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung); besonders im dritten Abschnitt.

der Konsistenz wie in den elektrochemischen Zahlen durchaus kartoffelähnlich geworden ist, hat SAMEC (unter Mitberücksichtigung weiterer Tatsachen, wie $N$- und $P$-Gehalt der Körner vor und nach dem Auswaschen) zu der Annahme geführt, dass in der Kartoffelstärke das Amylopektin einfach mit anorganischen Kationen neutralisiert ist, während es in der Weizenstärke abgesättigt ist mit einem ($P$- und $N$-haltigen) Vitellin, einem Eiweisskörper. Deswegen der hohe Phosphorgehalt der Stärkearten der Weizengruppe. Diese Eiweissverbindung hat nur wenige freie Wasserstoffionen. Durch das intensive Waschen mit 0·05 norm. $NaOH$ bzw. $KOH$ wird diese Bindung an Eiweiss aufgehoben. Das Amylopektin hat jetzt ähnliche elektrochemische Eigenschaften bekommen wie dasjenige der anderen Stärkearten, wo dasselbe von vornherein nicht an Vitellin gebunden war.

Es mag zum tieferen Verständnis der einschlägigen Erscheinungen nützlich sein, anzugeben, wieviele Phosphorsäuremoleküle an einem einzigen Amylopektinmicell esterartig[1]) gebunden sind. Die an ver-

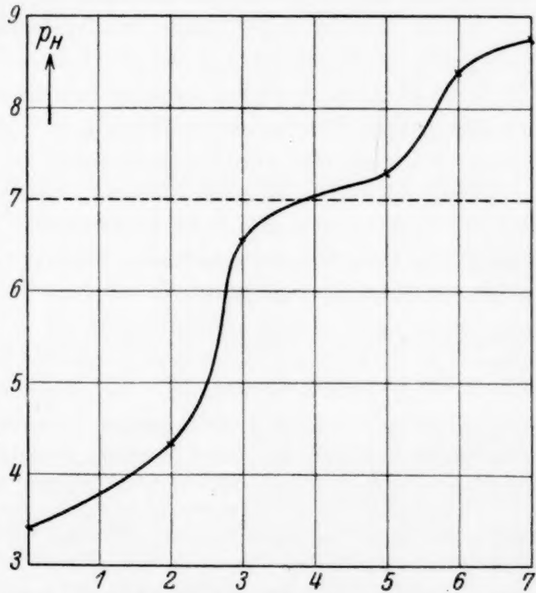



Fig. 5. Elektrometrische Titrationskurve von Kartoffelamylopektin. Ordinate $p_H$, Abszisse zugeführte Laugenmenge*).

*) Näheres siehe bei M. SAMEC, Kollch. Beih. 33, 449. 1931 und namentlich Chemicky listi 26, 1. 1932.

[1]) Die Esterartigkeit der Phosphorsäurebindung wurde von M. SAMEC nachgewiesen auf Grund der folgenden Versuche:

Die Phosphorsäure lässt sich aus den Stärkekörnern durch Waschen mit Wasser, Säuren oder Laugen nicht auswaschen, aus der Stärkelösung durch Dialyse oder Elektrodialyse nicht entfernen. Sie ist durch $PO_4$-Reagenzien aus den Stärkelösungen nicht fällbar. Sie wird jedoch durch anhaltendes Kochen mit Wasser unter Druck oder durch Einwirkung von Phosphatasen in dialysable bzw. analytisch fällbare Form gebracht. Symbat mit dieser Zustandsänderung ändert sich eine Reihe von Eigenschaften, besonders die Fähigkeit zur Kleisterbildung. Die elek-

schiedener Stelle bereits veröffentlichten Messungen M. Samecs enthalten alle zu dieser Berechnung notwendigen Daten. Bei Kartoffelstärke beträgt das osmotisch geschätzte Micellar- (Molat-)Gewicht 120000 bis 130000, nur zwischen diesen Grenzen schwankend. Der Phosphorgehalt des Amylopektins beträgt 0·175% $P_2O_5$. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 1 Grammatom $P$ auf etwa 40000 g Polysaccharid (oder 250 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen). Ein Micell enthält daher etwa 3 Atome Phosphor als Phosphorsäure verestert gebunden. Nur eine der drei Hydroxylgruppen der Phosphorsäure ist verestert. Beim Weizenamylopektin ist die osmometrische Bestimmung des Molatgewichts nicht vernünftig durchführbar[1]); überdies ist der Phosphor teilweise als Vitellin gebunden. Die Grössenordnung des Molatgewichts wird aber ähnlich sein.

Die mit 0·05 norm. $KOH$ gewaschene Weizenstärke enthält 1 Molekül Phosphorsäure auf etwa 700 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen (doch lässt sich der Phosphor noch bis zu höheren Graden entfernen). Es ist dort vermutlich nur ein Phosphorsäurerest an das Micell gebunden.

Vieles spricht dafür, dass bei Weizenamylopektin das Micell weniger hydratisiert ist wie bei Kartoffelamylopektin; sei es durch die kleinere Anzahl Phosphorsäurereste, sei es weil deren Vermögen, die Dipole des Wassers zu binden und zu richten, durch die abschirmende Wirkung des Vitellins geschwächt ist.

Wahrscheinlich liegen die Phosphorsäurerester an der Oberfläche des Micells und geben ihm den Charakter eines sehr grossen organischen Ions bzw. eines negativ geladenen Micells, soweit die Phosphorsäure nicht mit Vitellin abgesättigt ist.

trochemischen Eigenschaften der Stärkekörner entsprechen quantitativ der Annahme von der Existenz von ionisierbaren $R{-}OP\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow (OH)_2\end{smallmatrix}$-Gruppen. Durch typische Veresterungsmethoden gelangt man, ausgehend von der phosphorfreien Stärkefraktion (Amylosefraktion), zu synthetischen $P$-reichen Produkten, welche die Eigenschaften des Amylopektins besonders ausgesprochen zeigen.

Elektrometrische Titration des Kartoffelamylopektins ergibt eine Kurve, aus welcher hervorgeht, dass diese Substanz zwei saure $OH$-Gruppen pro Atom Phosphor enthält (siehe Fig. 5).

[1]) Überhaupt ist wegen des eventuell vorhandenen Solvatationsdruckes, des Donnan-Gleichgewichts, des Hammarsten-Effekts usw. die Auswertung der osmotischen Bestimmungen vom jeweiligen Stande der Wissenschaft abhängig. Darin ist wahrscheinlich noch kein endgültiger Standpunkt erreicht worden. Vgl. M. Samec, Osmose und Diffusion einiger Pflanzenkolloide (Koll. Z. **59**, 266. 1932) und Mittlere Teilchengrösse einiger Stärkesubstanzen (Kollch. Beih. **37**, 91. 1932).

Fig. 6 bringt schematisch die Zusammensetzung der Micelle von Kartoffelamylopektin, wie wir uns dieselbe vorstellen. Der Grad der Orientierung der Wasserdipole ist durch die Dichte der Pfeile schematisch angegeben.

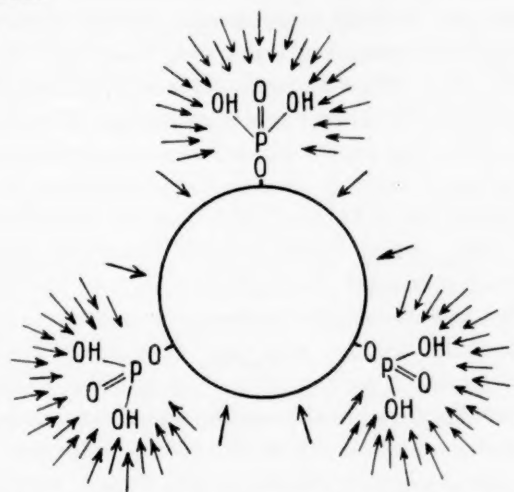



Fig. 6. Schema der Mizelle von Kartoffelamylopektin.
(Wasseranhäufung besonders um den Ionen, aber auch sonst an der Oberfläche des Micells.)

## 6. Neue Versuche über das Symbatgehen der beiden genannten Eigenschaften.

Eine wesentliche Unsicherheit in den bisherigen Versuchen scheint uns darin gelegen zu sein, dass die Eigenschaften des Amylopektins und das Röntgenspektrum an verschiedenen Stärkemustern aus der gleichen Pflanzenart verglichen worden sind. Dabei wird von vornherein die These angenommen, die eigentlich erst noch zu beweisen wäre, dass zwei Stärkemuster, welche den gleichen Namen tragen, auch die gleichen Eigenschaften haben. Das ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, sehr sicher nicht der Fall. Maranthastärke z. B. wird von v. Náray-Szabó angegeben als eine Substanz mit $A$-Spektrum, während wir, ebenso wie Katz und van Itallie finden, dass sie meistens ein $C$-Spektrum hat, gelegentlich aber ein $A$-Spektrum. Mehrere Diskrepanzen bei anderen Stärkearten zwischen den Angaben v. Náray-Szabó und unseren Befunden lassen sich offenbar nur durch die Verschiedenheit der Muster erklären. Eine andere Unsicherheit liegt in der unbekannten Herkunft der mit einem bestimmten Pflanzen-

namen etikettierten Stärkeart. Stammt sie wirklich aus derselben? Besteht das Stärkemuster aus Stärke nur einer Pflanzenart oder ist es verschnitten[1])? Endlich ist die Anzahl der bisher untersuchten Stärkearten zu klein um eine wirkliche Übersicht zu gestatten.

Wir haben uns deshalb entschlossen, durch unsere Zusammenarbeit ein Tatsachenmaterial zu sammeln, das möglichst frei ist von diesen Fehlerquellen. Zu diesem Zwecke verschafften wir uns eine grössere Reihe von Stärkearten in genügenden Mengen, wobei besonders Gewicht darauf gelegt wurde, dass sie wirklich von den angegebenen Pflanzen stammen. Das Koloniaal Instituut in Amsterdam, mit seinen ausgebreiteten Verbindungen mit den Plantagen in Niederländisch Ostindien, hat uns mit grösstem Entgegenkommen die tropischen Stärkearten besorgt. Eine grössere Anzahl Stärkearten haben wir freilich selbst aus einwandfreiem Ausgangsmaterial bereiten müssen.

Die Stärkearten wurden nun von dem einen von uns (Katz) röntgenspektrographisch untersucht; vom anderen (Samec) auf das Benehmen ihrer Amylopektine geprüft; und zwar wurden beide Bestimmungen jeweils am gleichen Muster ausgeführt. Die Ergebnisse wurden von uns beiden zusammengestellt und verglichen. Dabei ergaben sich einige Abweichungen von den Angaben v. Náray-Szabós, die so gut wie möglich geklärt wurden (siehe im Anhang).

Die uns zur Verfügung stehenden Stärkearten waren aus:

| Samen von: | Fruchtfleisch von: | Knollen oder Zwiebeln von: |
| --- | --- | --- |
| 1. Weizen | 1. Musa paradisiaca | 1. Kartoffel |
| 2. Hafer | | 2. Manihot utilissima |
| 3. Reis | | 3. Colocasia esculenta |
| 4. Mais | | 4. Arum maculatum |
| 5. Rosskastanie | | 5. Marantha arundinacea |
| 6. Edelkastanie | | 6. Amorphophallus campanulatus |
| 7. Erbse (grüne) | | |
| 8. Bohne (braune) | | 7. Canna indica |
| 9. Linse | | 8. Curcuma viridiflora |
| 10. Buchweizen | **Baummark von:** | 9. Curcuma domestica |
| | 1. Metroxylon-Arten | 10. Batatas edulis |
| | (echter Sago) | 11. Ipomoea tjalappa |
| | 2. Arenga pinnata | 12. Winterrettig. |

[1]) Man denke z. B. an die häufigen Fälschungen von Sago.

In Tabelle 3 haben wir das beobachtete Röntgenspektrum angegeben sowie die potentiometrische Aktivität (pro Grammatom Phosphor). Bei Stärkearten mit *C*-Spektrum wurde die relative Intensität des 1-Ringes (in bezug auf den 4-Ring) mit angeführt.

Die Versuchstechnik war die gleiche wie bei den vorher beschriebenen Versuchen. Nur war die uns zur Verfügung stehende Menge einiger Stärkearten nicht gross genug für die potentiometrische Titrierung des Amylopektins; wir mussten daher auf die Mitteilung derselben verzichten.

Tabelle 3. Werte der potentiometrischen Aktivität und Röntgenspektrum.

| *B*-Spektrum | | *C*-Spektrum (mit Angabe der Intensität des 1-Ringes[1]) | | | *A*-Spektrum | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Curcuma domestica | 1·17 | Musa paradisiaca | schw. | 1·56 | Reis | 0·042 |
| Canna indica | 0·81 | Curcuma viridiflora | st.—mst. | 1·46 | Weizen | 0·023 |
| Kartoffel | 0·60 | Colocasia esculenta | schw. | 0·71 | Mais | 0·019 |
| Rosskastanie | 0·41 | Arenga pinnata | schw. | 0·49 | | |
| Edelkastanie | 0·22 | Marantha arund. (mit 1-Ring[2]) | mst. | 0·59 | | |
| Winterrettich | 0·78 | Manihot utilissima | mst. | 1·34 | | |
| | | Metroxylon-Arten | schw. | 0·27 | | |
| | | Arum maculatum | mst. | 0·12 | | |
| | | Amorphophallus camp. | mst. | 1·03 | | |
| | | Colchicum ant. | mst. | 1·12 | | |
| | | Batatas edulis | schw.—mst. | 0·43 | | |
| | | Buchweizen | schw. | 1·26 | | |
| | | Ipomoea tjalappa | schw.—mst. | 1·59 | | |
| | | Erbse | schw.—mst. | 1·97 | | |
| | | Bohne | schw. | 3·45 | | |
| | | Linse | schw.—mst. | 2·04 | | |

Eigentlich haben daher nur Gramineen ein *A*-Spektrum. Die Angabe von v. Náray-Szabó, dass Arum esculentum, Ipomoea tjalappa, Batatas edulis ein *A*-Spektrum haben sollen, stimmt an unserem Stärkematerial nicht; wir finden da überall ein *C*-Spektrum. Marantha gab auch uns einmal ein *A*-Spektrum, in allen anderen Mustern ein *C*-Spektrum (siehe weiter im Anhang).

[1]) Als „stark" wurde die Intensität im Spektrum der Kartoffelstärke betrachtet (bezogen auf die Intensität des 4-Ringes). [2]) Marantha arundinacea ohne 1-Ring 1·76, ein ganz abweichender Wert.

Es wird daher in dem jetzt einwandfreien und eine viel grössere Anzahl Stärkearten umfassenden neuen Tatsachenmaterial sichergestellt, dass zwischen Stärkearten mit *B*- und mit *C*-Spektrum kein nachweisbarer Unterschied in den elektrochemischen Zahlen besteht. Dagegen stehen beide Gruppen den Stärkearten mit *A*-Spektrum scharf gegenüber, welche eine 20mal kleinere Wasserstoffionenaktivität haben.

Den charakteristischen Unterschied in der Konsistenz zwischen Kartoffel und Weizenamylopektin können wir angesichts der jetzt viel grösseren Erfahrungen vielleicht am besten wie folgt formulieren:

| Kartoffeltypus: | Weizentypus: |
|---|---|
| gelatinös | dünn, pastös |
| stark zügig | nicht zügig |

Den Aspekt der Amylopektine können wir am besten so formulieren:

| Kartoffeltypus: | Weizentypus |
|---|---|
| klar, durchsichtig, farblos | undurchsichtig, milchig-weiss |

Wir finden dann, dass im Aspekt — ähnlich wie in der Konsistenz des Amylopektins — Stärkearten mit *C*-Spektrum zwischen denen mit *B*- und mit *A*-Spektrum stehen. Der Geübte kann an der Konsistenz des Amylopektins das Röntgenspektrum der nativen Stärke voraussagen[1]).

## 7. Versuch einer Erklärung der vorher beschriebenen Unterschiede zwischen den Stärkearten.

Die Bindung des Amylopektins an Kationen oder an Vitellin gibt eine gute Erklärung des verschiedenen elektrochemischen Benehmens der Amylopektine. Kann sie auch das verschiedene Röntgenspektrum erklären?

---

[1]) Eine genaue Beschreibung der Konsistenz des Amylopektins bei jeder der hier angeführten Stärkemustern findet sich bei M. Samec und R. Klemen (Kollch. Beih. **33**, 254. 1931). Wie dort angegeben, sind Konsistenz und Aspekt des Amylopektins bei den verschiedenen Stärkearten mit *C*-Spektrum sehr auseinanderlaufend. Nur annähernd kann man sagen, dass sie bei Stärkearten *C*-Spektrum zwischen denen mit *B*- und mit *A*-Spektrum stehen. In der angeführten Abhandlung findet man noch einige weitere Eigenschaften jeder Stärkeart, wie $P_2O_5$-Gehalt, Viscosität usw. angegeben.

Man könnte dann in erster Linie annehmen, dass $\beta_A$- und $\beta_B$-Stärke einer gröberen chemischen Differenz entsprechen, indem z. B. $\beta_A$-Stärke die Vitellinverbindung der $\beta_B$-Stärke ist. Diese Hypothese ist unwahrscheinlich. Man versteht dann z. B. gar nicht, warum die Interferenzen alle bis auf zwei (1- und 6-Ring) genau übereinstimmen in ihrer Lage und sogar weitgehend in ihrer relativen Intensität. Ebensowenig versteht man dann den leichten Übergang von $\beta_A$- in $\beta_B$-Stärke beim Verkleistern und Retrogradieren von Stärkearten mit $A$-Spektrum[1]) (während doch durch die Verkleisterung die Bindung an Vitellin nicht aufgehoben wird, wie die Eigenschaften des dabei entstehenden Amylopektins lehren).

Zweitens ist es durch die röntgenspektrographischen Beobachtungen[2]) wahrscheinlich geworden, dass prinzipiell jede Stärkesubstanz in einer $\beta_A$- und in einer $\beta_B$-Modifikation, möglicherweise auch in einer $\beta_C$-Modifikation auftreten kann, und dass es nur von Faktoren, die wir noch nicht genügend kennen, abhängt, ob bei der Abscheidung der Stärkesubstanzen zum Stärkekorn (innerhalb des Amyloplast genannten Organs des Protoplasmas) die Stärke in der einen oder der anderen dieser Modifikationen auftritt. Von den dabei herrschenden physikochemischen Umständen, wie z. B. von der Temperatur, wird es dann abhängen, ob sich die Stärke in der $\beta_A$- oder in der $\beta_B$-Modifikation abscheidet.

Andererseits — als alternativ — wäre es möglich, dass eine an Vitellin gekuppelte Stärkesubstanz sich leichter in der $\beta_A$-Modifikation abscheidet, unter den bei der Abscheidung herrschenden Umständen.

Welche der letzten beiden Erklärungen die richtige ist, lässt sich noch nicht entscheiden.

### 8. Weitere Ausblicke bei der Klassifikation der nativen Stärkearten.

Jedenfalls aber ist schon jetzt zu betonen, dass dieser Unterschied nicht der einzige sein kann, wodurch die nativen Stärkearten sich voneinander unterscheiden. Schon ARTHUR MEYER[3]) hat die sehr verschiedene Verkleisterungstemperatur der nativen Stärkearten

---

1) Siehe J. R. KATZ und TH. B. VAN ITALLIE, Z. physikal. Ch. **150**, 90, besonders 92. 1930. (V. Abhandlung zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.) 2) M. SAMEC, J. R. KATZ und J. C. DERKSEN (Z. physikal. Ch. (A) **158**, 321. 1932) haben gefunden, dass die Stärkederivate, welche sich mit Jod rot bis braun färben, je nach den Umständen zu einer Substanz mit $A$- oder mit $B$-Spektrum retrogradieren können. 3) ARTHUR MEYER, Stärkekörner. G. Fischer, Jena 1895, S. 135.

einem ganz anderen Umstande, der bei den einzelnen Stärkearten recht verschiedenen verborgenen Struktur des Stärkekorns, zugeschrieben. Dieser Faktor, eventuell in der neueren Gestalt einer verschiedenen gewachsenen Struktur des Stärkekorns, ist — wie J. R. Katz und L. M. Rientsma[1]) dargetan haben — bei der Verkleisterung massgebend (bzw. eins der massgebenden Faktoren).

Vorläufig sind — rein phänomenologisch — drei Gruppierungen der Stärkearten festgestellt worden, so dass es vor der Hand liegt, wenigstens drei verschiedene prinzipielle Unterschiede im Bau oder in der chemischen Konstitution der nativen Stärkekörner anzunehmen. Diese drei Gruppierungen der Stärkekörner sind:

| | |
|---|---|
| a) $B + C$ gegenüber $A$: | elektrochemische Eigenschaften des Amylopektins; Geschwindigkeit und Vollständigkeit des Retrogradierens. |
| b) $C$ steht zwischen $A$ und $B$: | Röntgenspektrum der nativen Stärkearten; Konsistenz der Amylopektine; Aspekt der Amylopektine. |
| c) $A$ steht zwischen $B$ und $C$: | die Intensität des Trocknens notwendig um eine bestimmte Änderung im Röntgenspektrum der Stärke hervorzurufen. |

Aber schon jetzt dürfen wir als sicheres Ergebnis der vorliegenden Arbeit erwähnen, dass die bisher untersuchten nativen Stärkearten mit $A$-Spektrum ganz andere elektrochemische Eigenschaften des Amylopectins aufweisen, als die sämtlichen untersuchten Stärkearten mit $B$- oder $C$-Spektrum.

Vielleicht soll man aber das Ergebnis lieber so formulieren, dass die Stärke aus Gramineen dadurch von der Stärke anderer Pflanzen abweicht, dass sie gleichzeitig ein $A$-Spektrum und ein nur schwach saures Amylopektin ergibt.

## Anhang.

Die von uns beobachtete Röntgenspektra weichen in einigen Fällen von den von St. v. Náray-Szabó beschriebenen ab. Um zu untersuchen, ob das von der Verschiedenheit der Stärkearten herrührt, haben wir auch Stärkearten aus den beiden Berliner Sammlungen untersucht, aus welchen dieser Forscher laut Angabe in seiner

[1]) J. R. Katz und L. M. Rientsma, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67, 78. 1930. III. Abhandlung zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.

Publikation, seine Stärkemuster bekommen hat. Wir haben an diesen Mustern die folgenden Spektra gefunden:

| Berliner Botanischer Garten | Institut für Botanik der Landw. Hochschule |
|---|---|
| Marantha nobilis *B* | Canna edulis *B* |
| Canna discolor *B* | Erythronium dens canis *B* |
| Curcuma angustifolia *B* | Dioscoraea alata *B* |
| Musa paradisiaca, st., *B—C* | Xuxu *B* |
| Canna edulis, st., *C* | Bananenstärke, mst.—st., *B—C* |
| Marantha arundinacea, mst.—st., *C* | Marantha nobilis, mst.st., *C* |
| Ipomoea batatas, st., *C* | Dioscoraea batatas, mst., *C* |
| Manihot utilissima, mst., *C* | Marantha arundinacea, st., *B—C* |
| | Arum esculentum, mst., *C* |
| | Mangaknolle, schw., *C* |
| | Colocasia esculenta, st., *C* |
| | Pueraria Thunbergiana, st., *C* |

Die Angabe des oben genannten Autors, dass Ipomoca tjalappa, Arum esculentum und Batatas edulis ein *A*-Spektrum geben, können wir nicht bestätigen. Wir fanden in allen drei Fällen ein *C*-Spektrum.

Übrigens mag betont sein, dass die Bezeichnung der Präparate in den Sammlungen nicht immer eindeutig ist; hinter dem lateinischen Namen einer Pflanze sollen die Initialen des Forschers angegeben sein, welcher zuerst diese Bezeichnung angegeben hat; nur dadurch wird dieselbe eindeutig. Leider fehlen diese Initialen häufig in den Sammlungen, so dass wir leider auf die Wiedergabe dieser Initialen verzichten müssen.

## Bücherschau.

**Lehrbuch der Physik,** von MÜLLER-POUILLET. 11. Auflage. Bd. IV, Teil 1. Unter Mitwirkung von O. v. AUWERS und HERMANN, bearbeitet von S. VALENTINER. 734 Seiten. Preis brosch. M. 47.50, geb. M. 51.—. — Bd. IV, Teil 2. Unter Mitwirkung von H. DECKER, E. FLEGLER und G. MÖLLER, herausgegeben von S. VALENTINER. 462 Seiten. Preis brosch. M. 30.—, geb. M. 33.—. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1932.

Der Elektrizitätsband der 10. Auflage des „Müller-Pouillet" aus der Hand von WALTER KAUFMANN (Königsberg) war 1907 erschienen. Seine Darstellung führte den Leser in einer pädagogisch überaus sorgfältigen, systematischen Weise in die Lehre von der Elektrizität ein. Dazu kam, dass es sich nicht nur um eine Darstellung bekannter Dinge und Methoden handelte, sondern dass KAUFMANN sehr viel Eigenes dazu gegeben hatte. So entstand damals ein Buch, das auf jeder Seite nicht nur der grossen Lehrerfahrung des Verfassers ein glänzendes Zeugnis ausstellte, sondern das auch an vielen Stellen den Forscher hohen Ranges verriet; es steckte eine jahrelange Arbeit in diesem Werke, und man darf ohne Übertreibung sagen, dass uns KAUFMANN damals ein Meisterwerk beschert hat. Inzwischen ist ein Vierteljahrhundert vergangen, ein Vierteljahrhundert voll der grössten Entdeckungen und Umwälzungen. Die KAUFMANNsche Darstellung ist demgemäss zwar in den klassischen Partien noch genau so ausgezeichnet wie vor 25 Jahren, aber es fehlt naturgemäss alles, was in diesen Jahren an Neuem hinzugekommen ist, und es wäre bei dieser Sachlage dem Referenten am natürlichsten erschienen, wenn man aus der KAUFMANNschen Darstellung das Überholte ausgemerzt und einen Ergänzungsband dazu geschrieben hätte; aus welchem Grunde dies nicht geschehen ist, entzieht sich seiner Kenntnis.

Die beiden Teilbände der 11. Auflage sind von VALENTINER unter Mitarbeit mehrerer Gelehrter herausgegeben; der grösste Teil des ersten Teilbandes stammt aus VALENTINERS Feder selbst. Um der Neuauflage gerecht zu werden, muss man davon ausgehen, dass es schwer, ja fast unmöglich war, ein Werk zu schaffen, das in bezug auf innere Geschlossenheit und Folgerichtigkeit mit dem KAUFMANNschen konkurrieren konnte. Denn der Charakter des Buches hat sich inzwischen verändert. Früher war es ein, wenn auch ausführliches, Lehrbuch, in dem der Studierende von den Elementen angefangen bis zu den Höhen der Forschung geführt wurde. Die 11. Auflage dagegen trägt einen mehr handbuchartigen Charakter. Dies kommt in zweierlei Weise zum Ausdruck: Einmal wird für das Studium eine gewisse Kenntnis der Materie vorausgesetzt, und zweitens sind die einzelnen Abschnitte verschiedenen Spezialisten anvertraut worden. Darunter muss natürlich einerseits die Homogenität leiden, anderseits ist zuzugeben, dass eine so streng systematische Darstellung wie die KAUFMANNS nicht mehr in dem Masse wie früher erforderlich ist.

Die beiden Teilbände bilden ein zusammengehöriges Ganze. Der 1. Teilband berichtet im 1. Abschnitt über das „konstante elektrische Feld", im 2. Abschnitt über das „konstante elektromagnetische Feld", und schliesslich im 3. Abschnitt

über das „langsam veränderliche elektromagnetische Feld“. Der 2. Teilband dagegen enthält in seinem 1. Abschnitt eingeschaltete technische Kapitel über „elektrische Maschinen und Kraftübertragung“ und nimmt erst mit seinem 2. Abschnitt „Schnelle veränderliche elektromagnetische Felder“ das Generalthema des 1. Teilbandes wieder auf.

Im allgemeinen muss man die Darstellung von Valentiner billigen. Ich betrachte es z. B. als eine Verbesserung, dass das elektrostatische Feld an den Anfang gestellt worden ist. Wenn dann im 2. Abschnitt die Felder konstanter elektrischer Ströme behandelt werden, so wäre es mir allerdings zweckmässiger erschienen, die Eigenschaften magnetischer Felder direkt von diesen Strömen abzuleiten. Das geschieht nicht, vielmehr wird ein provisorischer Abschnitt über magnetische Felder eingeschaltet, der an die permanenten Magnete anknüpft. Das hat gewiss pädagogische Vorteile, aber dann verstehe ich nicht, warum man nicht das später folgende Kapitel „Permanente Magnete und ihre Felder“, d. h. die Magnetostatik, vor die konstanten Ströme geschaltet hat; dann wäre die oben erwähnte Einschaltung überflüssig gewesen. Auch sonst habe ich in der Anordnung manches auszusetzen. So z. B. wird der Verschiebungsstrom an einer Stelle eingeführt, wo man es gewiss nicht erwartet, nämlich nicht bei den Feldern veränderlicher, sondern bei den Feldern konstanter Ströme, gewissermassen nur provisorisch, um das erste Tripel der Maxwellschen Gleichungen zu bekommen. Es findet sich, da im 1. Teilband ausser den stationären Vorgängen nur noch die quasistationären behandelt werden, auch keine Gelegenheit mehr, auf die fundamentale Bedeutung der Einführung des Verschiebungsstromes durch Maxwell einzugehen. Der naturgemässe Platz für die Darstellung des Verschiebungsstromes wäre der 2. Teilband gewesen, wo es sich um schnell veränderliche Felder handelt; davon später. Im ganzen aber ist die Anordnung im 1. Teilband sachgemäss und die Darstellung leicht lesbar und erschöpfend. Von sachlichen Ausstellungen hätte ich zu bemerken, dass die Auseinandersetzungen über die verschiedenen Massysteme mir nicht einwandfrei erscheinen; ferner sind die Darlegungen über die Kontaktspannung wohl kaum der heutigen Anschauung gemäss. Doch sind das Kleinigkeiten im Vergleich zu Vielem, an dem man sich restlos freuen kann. Dazu gehört z. B. das Kapitel „Magnetische Messmethoden und Apparate“ von O. v. Auwers. Es zeichnet sich nicht nur durch die gepflegte Sprache, sondern auch durch seine intime Sachkenntnis aus.

Zwei grundsätzliche Bemerkungen mögen noch zum 1. Teilband gemacht werden. Der Referent hat erst aus der Lektüre des Buches gelernt, dass die Einheit für das magnetische Feld nicht mehr „1 Gauss“, sondern „1 Oerstedt“ — nach dem Vorschlage des A. E. F. — genannt werden soll. Mit „1 Gauss“ soll künftig die Einheit der magnetischen Induktion benannt werden. Zu billigen ist daran meines Erachtens nur die Absicht, für das magnetische Feld und die magnetische Induktion zwei verschieden benannte Einheiten einzuführen; dagegen halte ich es für absolut unmöglich, eine seit einem halben Jahrhundert eingeführte Einheit anders zu benennen; das kann nur Verwirrung stiften, und es ist dringend zu wünschen, dass die Verfasser von Lehrbüchern sich durch solche Vorschläge des A. E. F. nicht beirren lassen. Diese Verwirrung findet sich auch im vorliegenden Bande: Es gibt nicht wenige Stellen, in denen auf derselben Seite das magnetische Feld einmal nach alter guter Sitte in „Gauss“ und dann nach neuer Unsitte in „Oerstedt“ angegeben wird. Die zweite Bemerkung betrifft Quellenangaben. Es ist mir mehrfach

aufgefallen, dass Figuren mit der Bemerkung versehen sind, dass sie aus der bekannten Einführung in die Elektrizitätslehre von R. POHL entnommen seien. Das ist natürlich nur soweit berechtigt, als es sich um das Eigentum von POHL handelt, nicht aber ist es berechtigt, wenn es sich gewissermassen um eine Bequemlichkeit handelt, weil dem Verfasser im Augenblick die wirkliche Quelle nicht zur Hand war. Herr POHL würde es sicher weit von sich abweisen, dass sein Buch als historische Quelle betrachtet wird. (Da wir gerade beim Historischen sind: Es scheint der jetzigen Generation ganz aus dem Gedächtnis gekommen zu sein, dass das Induktionsgesetz, das FRANZ NEUMANNS Namen trägt, in Wirklichkeit 15 Jahre vorher von GAUSS entdeckt wurde. Das weiss man seit mehr als einem halben Jahrhundert. Aber gefunden habe ich den Namen GAUSS bei dieser Gelegenheit nicht.)

Alles in allem darf man aber wohl sagen, dass der 1. Teilband sich auf respektabler Höhe hält, wenn auch die Einheitlichkeit und strenge Systematik der KAUFMANNschen Darstellung nicht erreicht ist.

Die Überleitung zum 2. Teilband bilden „Schlussbemerkungen" über den Gültigkeitsbereich der MAXWELLschen Theorie. Abgesehen davon, dass sie nicht an diese Stelle passen — denn dazu müsste doch wohl zunächst das schnell veränderliche Feld behandelt sein —, sind diese Bemerkungen so kurz ausgefallen ($2^1/_2$ Seiten), dass der Lernende nichts davon haben kann.

Der 1. Abschnitt des 2. Teilbandes beschäftigt sich mit den elektrischen Maschinen (Autor FLEGLER). Wenn ich diese Darstellung mit einem Worte charakterisieren sollte, so würde ich sagen, dass sie den Standpunkt des Elektrotechnikers, nicht den des Physikers widerspiegelt, was schon in der Sprache — in der Verwendung von terminis technicis — deutlich zum Ausdruck kommt. Nun ist es ja gewiss wünschenswert, dass die Physiker etwas mehr von Elektrotechnik verstehen, als es bei der alten Generation der Fall war; aber ich kann doch den Eindruck nicht los werden, dass hier des Guten etwas zu viel geschehen ist. Wenn man einen so stark technischen Teil in den Elektrizitätsband bringen wollte, warum hat man nicht alle diese Dinge in einem besonderen Teilband vereinigt? Hier unterbricht der ganze 1. Abschnitt (namentlich natürlich das Kapitel über Gleichstrommaschinen) die Anlage des Buches. Immerhin scheint mir, wenn man das Prinzip einmal zugibt, die Darstellung FLEGLERS sehr schön zu sein; doch halte ich mich zu einer wirklich sachgemässen Kritik nicht für befugt.

Eine vollkommene Katastrophe dagegen ist der 2. Abschnitt „Schnell veränderliche Felder" aus der Hand von MÖLLER. Man erwartet hier natürlich zunächst eine gründliche Erörterung über die Bedeutung des Verschiebungsstromes (für die vorher kein Platz war), man erwartet eine Darstellung über die Problemlage der Elektrodynamik zu der Zeit vor HEINRICH HERTZ; man erwartet eine Schilderung der gewaltigen Leistung, die in der Entdeckung der elektrischen Wellen durch HERTZ lag; man erwartet eine Darlegung des Zusammenhangs zwischen Verschiebungsstrom und elektrischen Wellen, man hofft, hier die Brücke geschlagen zu finden zur elektromagnetischen Theorie des Lichtes. Nichts von alledem! Die elektrischen Wellen fallen in diesem Abschnitt gewissermassen vom Himmel. Schon die ganze Anordnung zeigt dies. Eine Einführung von im ganzen 3 (!) Seiten dient dem Nachweis elektrischer Schwingungen mit der BRAUNschen Röhre, die hauptsächlich durch Schaltungsbilder BRAUNscher Röhren älterer und neuerer Konstruktion ausgefüllt wird. Daran schliessen sich 7 Seiten mit LISSAJOUS-Figuren.

Dann folgt das 1. Kapitel (21 Seiten) der schnell veränderlichen Felder mit der Überschrift „Ältere drahtlose Telegraphie“! Um das ganz zu würdigen, muss man sich klar machen, dass in dem Buche von elektrischen Wellen bisher so gut wie nichts gesagt ist. Dann folgt als nächstes Kapitel (64 Seiten) „Die Elektronenröhren“, d. h. vom Standpunkt der Elektrodynamik eine rein technische Angelegenheit, und dann schliesslich ein kleines Kapitelchen von 30 Seiten „Die Ausbreitung elektrischer Wellen“, das natürlich am Anfang hätte stehen müssen und das die ganze Grundlage hätte bilden sollen. Ich will durchaus nicht bestreiten, sondern gern zugeben, dass in einer Monographie über Elektronenröhren und drahtlose Telegraphie die Möllersche Darstellung ganz akzeptabel wäre, hier ist sie einfach unmöglich. Der ganze Charakter des Buches ist durchbrochen. Sieht man sich nun das kleine Kapitelchen über die Ausbreitung elektrischer Wellen an, so findet man Vieles, was einen in Verwunderung setzt. Auch hier steht z. B. nirgendwo, dass die schnell veränderlichen Felder erst die Probe auf die Maxwellsche Theorie bilden. Dafür haben sich aber in dieses rein theoretische Kapitel technische Einzelheiten eingeschlichen, wie z. B. über die „effektive Antennenhöhe“ und den „Strahlungswiderstand“. Ja, nicht einmal von bedenklichen Fehlern ist diese allzu kärgliche Darstellung frei: Ein Unterabschnitt trägt z. B. die Überschrift „Die Potentiallinien einer strahlenden Antenne wurden von Heinrich Hertz berechnet“. Man kann beinahe sagen: soviel Worte, soviel Fehler! 1. Sind es keine Potentiallinien, sondern Kraftlinien. 2. Gibt es in diesen schnell veränderlichen Feldern kein Potential. 3. Heinrich Hertz hat nicht die Strahlung einer „Antenne“ berechnet (d. h. nicht die eines Leiters, dessen lineare Dimension mit der Wellenlänge vergleichbar ist), sondern die eines „Dipols“, dessen Ausdehnungen sehr klein gegen die Wellenlänge sind. Dazu kommt noch, dass dieser Abschnitt praktisch keinen Text (5 Zeilen), sondern nur vier der bekannten Hertzschen Kraftlinienbilder bringt. Das eigentlich Wichtige: dass es Kraftlinien gibt, die sich von dem Sender abschnüren und als Strahlung in den Raum hinausgehen, wird gar nicht erwähnt. Am Schluss scheint der Verfasser denn auch selbst das Gefühl gehabt zu haben, dass seine Darstellung unzureichend ist. Denn er schreibt: „Ich möchte den Leser bitten, sich mit diesen kurzen Bericht über das Hertzsche Buch nicht zu genügen, sondern das Buch selbst zu lesen. Dieses Buch ist so ausgezeichnet geschrieben, dass seine Lektüre einen grossen Genuss bereitet.“ Das hier erwähnte Hertzsche „Buch“ ist die bekannte Sammlung von Hertz’ klassischen Abhandlungen, zu deren Lektüre in der Tat jeder gern zurückflüchtet, der die Möllersche Darstellung gelesen hat. — Den Schluss des IV. Bandes bildet wieder ein rein technisches Kapitel „Telegraphie und Telephonie auf Leitungen“ von Becker. Auch hier fühle ich mich zu einem wirklichen Urteil nicht kompetent, doch hat man den Eindruck, dass es von einem Kenner geschrieben ist.

So muss ich zu meinem grossen Bedauern sagen, dass durch die Darstellung von Möller der 2. Teilband entwertet ist, worunter natürlich die Beiträge der übrigen Mitarbeiter unverdienter Weise mit zu leiden haben, und worunter vielleicht auch der 1. Teilband leiden wird. Man denkt wehmütig an die Kaufmannsche Darstellung und beglückwünscht sich, dass man die 10. Auflage noch besitzt. —

Nachdem der Müller-Pouillet nun zu neun Zehnteln fertig vorliegt, wird man sich die Frage vorlegen müssen, ob die jetzige Einteilung zweckmässig ist, dass nämlich hinter dem 1. Band „Mechanik und Akustik“ als 2. Band „Die Optik“,

dahinter als 3. Band „Die Wärme“ und erst als 4. Band „Die Elektrodynamik“ kommt. Ich glaube, es bedarf keiner längeren Darlegung, um darzutun, dass diese Reihenfolge unzweckmässig ist. Mechanik, Akustik und Wärme gehören zueinander, und wir möchten daher den Herausgebern empfehlen, in Zukunft die Wärme als 2. Band zu nehmen; als 3. Band käme die Elektrodynamik und als 4. Band würde dann die Optik folgen. Schliesslich wäre, wie schon oben hervorgehoben, zu wünschen, dass in dem Bande über Elektrodynamik die technischen Anwendungen in einem besonderen Teilbande vereinigt würden, damit sie nicht wie jetzt die Gesamtanlage unterbrechen. *C. Schaefer.*

---

**Die Valenz der Metalle *Fe, Co, Ni, Cu* und ihre Verbindungen mit Dioximen,** von Dr. Erich Thilo, Priv.-Doz. an der Universität Berlin. Sammlung Ahrens-Grossmann, Neue Folge, Heft 13. Preis brosch. M. 6.40.

Das vorliegende Heft enthält die Habilitationsschrift des Verfassers. Es handelt sich also um eine wissenschaftliche Originalveröffentlichung, deren Inhalt zum Teil über die Versuchsbefunde und Rechnungsergebnisse des Verfassers hinausgeht und von allgemeinem Interesse ist. Es ist sehr zu begrüssen, dass die „Sammlung Ahrens“ ihre Hefte auch für derartige Veröffentlichungen zur Verfügung stellt, zumal, da heute viele chemische Fachzeitschriften zu starker Einschränkung ihres Umfangs gezwungen sind. Eine solche Arbeit kann natürlich nicht in derselben Weise Gegenstand der Beurteilung sein wie eine Schrift, die didaktischen Zwecken oder der Zusammenfassung eines grösseren Gebiets dient. Daher sei nur der Inhalt kurz angegeben:

Im ersten Abschnitt werden die Nullpunktsbildungswärmen sämtlicher 1-, 2- und 3-wertiger Halogenide der Metalle *Fe, Co, Ni, Cu* nach dem Bornschen Kreisprozess berechnet, wobei die „Gitterfaktoren“ für diese vier Metalle bei gleicher Wertigkeit und gleichem Halogen als gleich angesehen, und aus den bereits bekannten Bildungswärmen von *Cu*-(1)-, *Fe*-(2)- und *Fe*-(3)-Halogeniden rückwärts berechnet werden. Nähere Daten hierüber finden sich im dritten Abschnitt. Da diese Bildungswärmen ein Mass für die Existenzfähigkeit bzw. Stabilität der Verbindungen bilden, so zeigt ihr Gang von Metall zu Metall (der als solcher Genauigkeit beansprucht) auch die Abstufungen der Stabilität der verschiedenen Wertigkeitsstufen. Für eine „spezifische Affinität“ eines einzelnen Metalls zu einem einzelnen Halogen ergibt sich kein Anhalt; dies bestätigt gleichzeitig die Zulässigkeit der bei dem Ansatz gemachten Voraussetzung, dass alle diese Halogenide als Ionenverbindungen betrachtet werden können. — Im zweiten Abschnitt werden zahlreiche Komplexverbindungen der genannten Metalle mit 1 oder 2 Mol Diacetyldioxim und entsprechend noch anderen Partnern beschrieben und die Stabilitäten und gegenseitigen Übergänge dieser Komplexe behandelt. Auch hier kommt Verfasser zu dem Ergebnis, dass eine spezifische Affinität des Diacetyldioxims gerade zum Nickel nur vorgetäuscht ist und in Wirklichkeit kontinuierliche Abstufungen bestehen. Zu diesen zweifellos interessanten Ergebnissen Stellung zu nehmen, ist Sache der anorganischen Forschung.

Gelegenheitshalber sei jedoch — keineswegs nur dem Verfasser gegenüber — der Wunsch ausgesprochen, dass die Verwendung und Definition überlieferter chemischer Begriffsbezeichnungen den heutigen Vorstellungen vom Bau anorganischer

Verbindungen besser angepasst werden möge, als es häufig, z. B. an verschiedenen Stellen der vorliegenden Schrift, der Fall ist. Als Beispiel sei gleich der erste Satz des ersten Abschnitts herausgegriffen: „Die Valenz eines Atoms ist definiert durch die Zahl der 1-wertigen Atome, die es zu binden vermag.“ Zunächst wird man, statt des mehrdeutigen Ausdrucks Valenz, besser von „Valenzzahl“ oder auf gut Deutsch von „Wertigkeit“ sprechen. Die Wertigkeit eines Atoms ist aber nicht definiert durch die Zahl der 1-wertigen Atome, die es bindet; diese Zahl definiert vielmehr (sofern das Wort „binden“ im Sprachgebrauch der Strukturchemie verstanden wird) die Zähligkeit des Atoms. In dem Salze $K_3Fe(CN)_6$ bindet das $Fe$-Atom sechs-1-wertige $CN$, es ist 6-zählig — aber nur 3-wertig. Will man die Wertigkeit eines Atoms rein stöchiometrisch definieren, so ist sie die Zahl der einwertigen Atome, die auf je ein Atom des betrachteten Elements in der Verbindung erster Ordnung enthalten sind. Diese stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen erster Ordnung sagt aber nichts aus über das gegenseitige Bindungsvermögen der Atome, welches schon hier viel mannigfacher ist; vielmehr ist sie in polaren Verbindungen — von denen Verfasser ja spricht — eindeutig gegeben durch die Ladungszahl der Atome, welche auch ihre Oxydationsstufe kennzeichnet. Man definiert hier also die Wertigkeit am einfachsten als die Ladungszahl der Atome, wobei die negative Wertigkeit die Zahl der aufgenommenen oder überwiegend beanspruchten Elektronen, die positive Wertigkeit die Zahl der abgegebenen oder überwiegend von anderen Atomen beanspruchten Elektronen bedeutet. — An anderen Stellen unterscheidet auch Verfasser zwischen Wertigkeit und Zähligkeit; dazwischen stehen aber wieder Ausdrücke wie „koordinativ vierwertig“, welche beide Begriffe vermengen. *F. Arndt.*

---

**Der Magnesit und seine Verarbeitung,** von R. Banco. (Bd. 28 der Technischen Fortschrittsberichte.) 70 Seiten mit 21 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden 1932. Preis brosch. M. 5.—, geb. M. 5.80.

Die Literatur über den Magnesit ist überaus reichhaltig in bezug auf die geologischen Probleme der Entstehung seiner Lagerstätten, aber es fehlte seit dem Buche von Scherer (1908) durchaus eine neuzeitliche Darstellung seiner Verarbeitung zu technisch-industriellen Zwecken. Die vorliegende Monographie entspricht also einem ganz besonderen Bedürfnis. Auf die wichtigsten Eigenschaften des Magnesits wird Bezug genommen, soweit sie technische Bedeutung besitzen. Es ist erfreulich, wie energisch mit veralteten Vorstellungen aufgeräumt wird, wie dies Banco z. B. in seiner Schilderung des sogenannten „Mauk“-Prozesses durchführt. Gerade das verwickelte Problem der Hydratationsgleichgewichte des technischen Sintermagnesits bedeutet ja für die Eisenhüttenkunde einen ganz wesentlichen Posten; bei genauer Befolgung der Temperatur-Dampfdruck-Gleichgewichte beim Lagern und Trocknen des Sintermagnesits lassen sich erhebliche Verluste vermeiden, die sonst durch Reissen des Ziegelmaterials auftreten können. Es ist auch sehr zu begrüssen, dass irrtümliche Angaben der älteren Literatur über Bildung von Ferritkristalliten von Banco richtiggestellt werden. Alles in allem stellt das Buch eine ganz wesentliche Bereicherung unserer Literatur über die Sintermagnesite dar; es muss für den praktischen Chemiker des Hüttenbetriebs unentbehrlich werden.

*W. Eitel.*

---

**Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung,** von H. SIMON und R. SUHRMANN. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 33.—, geb. M. 34.20.

Durch die Verwendung der lichtelektrischen Zelle im Tonfilm ist die Erfahrung in ihrer Herstellung und Verwendung in kurzer Zeit ausserordentlich vielseitig geworden. Auch die Verwendung der lichtelektrischen Zellen im physikalischen und chemischen Laboratorium bewegt sich in stark aufsteigender Kurve. Der Zeitpunkt für die im Titel erwähnte Neuerscheinung ist also zweifellos günstig. Das Buch bringt zunächst die Gesetzmässigkeiten des äusseren und inneren lichtelektrischen Effekts und des Sperrschichtphotoeffekts aus der Feder von SUHRMANN. Hier ist wohl das Wichtigste, was der Praktiker benötigt, in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Es war für die Darstellung zweifellos sehr vorteilhaft, dass der Verfasser eigene Arbeiten auf diesem Gebiet beigetragen hat. Es ist auch keineswegs verschwiegen, dass noch zahlreiche Probleme auf diesem Gebiet ihrer völligen Lösung harren.

Ein weiteres Kapitel von SIMON führt in die Fülle von Erfahrungen bei der praktischen Herstellung von Photozellen ein. Es wird dabei auch auf Hochvakuumtechnik, Eigenschaften der Gläser, Darstellung reiner Metalle und Gase usw. eingegangen. Auch Bemerkungen über die fabrikatorische Herstellung finden sich. Das folgende Kapitel, das sich mit den Messmethoden und Apparaten bei lichtelektrischen Untersuchungen befasst, stammt bis auf die elektro-magnetischen Messmethoden und Instrumente (SIMON) von SUHRMANN. Hier sind auch Lichtquellen, Monochromatoren usw. besprochen. Es folgt dann ein Kapitel über lichtelektrische Photometrie von SUHRMANN, das besonders die den Chemiker interessierenden Anwendungen bringt. Von SIMON folgt dann die Verwendung der Photozellen in der Nachrichtenübermittlung und im Tonfilm, ferner für Sicherheitseinrichtungen für Steuerorgane und dergleichen. Wer mit den Photozellen zu tun hat, ohne auf diesem Gebiet schon grössere Erfahrungen zu besitzen, wird viele Anregungen und Belehrungen aus dem Buch ziehen. Im physikalisch-chemischen Laboratorium wird es bei den einschlägigen Arbeiten ein um so wertvollerer Führer sein, als es auf viele Fehlerquellen, die dem Anfänger leicht entgehen, hinweist. Zu erwähnen ist schliesslich noch die Ausstattung mit klaren schematischen Zeichnungen und guten Bildern. *Scheibe.*

---

**A Bibliography (Adam Hilger): Recent Applications of Absorption Spectrophotometry.** Adam Hilger, Ltd., London 1932.

**The Practice of Absorption Spectrophotometry with Hilger Instruments,** by F. TWYMAN. Adam Hilger, Ltd., London 1932. Preis 3 s 6 d.

Das zweite Büchlein stellt eine Anleitung für Absorptionsmessungen dar, das nach einer kurzen und leicht verständlichen Besprechung der Gesetzmässigkeiten der Absorption die einzelnen im Ultraviolett, Sichtbaren und Ultrarot verwendeten Apparate behandelt. Da es sich um eine Firmenschrift handelt, ist selbstverständlich, dass nur HILGER-Apparate berücksichtigt sind. Es ist geeignet, bei bestimmten Problemen auf die Verwendbarkeit der Absorptionsspektroskopie für Reinheitsprüfungen, Konstitutionsbestimmung und ähnliches hinzuweisen.

Ergänzt wird das Büchlein durch das erste Heft, das eine ziemlich vollständige Literaturzusammenstellung von Arbeiten, die sich mit Absorptionsspektrophotometrie befassen, bringt. *Scheibe.*

---

**The Sorption of Gases and Vapours by Solids,** by JAMES WILLIAM MACBAIN. George Routledge & Sons, Ltd., London 1932. Preis 25 s net.

Das Buch des auf dem hier bearbeiteten Gebiet rühmlichst bekannten Verfassers bietet einen umfassenden Überblick über den Erscheinungskreis der Adsorption und Absorption von Gasen durch feste Körper und geschmolzene Metalle. Der vom Verfasser schon 1909 in Vorschlag gebrachte Terminus „Sorption“ soll der beschreibenden Kennzeichnung der Erscheinung dienen, ohne die Entscheidung über Kapillarkondensation oder Oberflächen- oder Tiefenwirkung der genaueren experimentellen Untersuchung vorwegzunehmen. Gegenüber der unkritischen Deutung von Sorptionserscheinungen, die mit Zeiteffekten verknüpft sind, als Adsorption, womöglich als „aktivierte“ Adsorption, zuerst und wiederholt mit Nachdruck auf die Notwendigkeit experimenteller Belege verwiesen zu haben, ist ein historisches Verdienst des Verfassers. So liegt auch das Schwergewicht dieses Werkes auf der experimentellen Seite.

Auf die Darlegung der Untersuchungsmethoden und der empirischen Gesetzmässigkeiten folgt die Erörterung der Ergebnisse, geordnet nach der Art der sorbierenden Substanzen: Kohle, Zeolithe, Oxyde, Glas, heteropolare und homöopolare Kristalle, Metalle. Besondere Kapitel sind der Oberflächenausbildung poröser Massen, der Dicke von Sorptionsschichten, der Beweglichkeit im sorbierten Zustand, der Sorption durch quellbare Substanzen, der Rückwirkung auf den Festkörper, der Sorptionswärme gewidmet. Die Chemosorption findet im Zusammenhang mit der heterogenen Katalyse bei den entsprechenden Beispielen die gebührende Beachtung.

Der theoretische Teil bringt eine anschauliche Darstellung der verschiedenen, teilweise miteinander konkurrierenden Arbeitshypothesen, ohne dass der Verfasser seiner vorsichtig abwägenden Zurückhaltung entsprechend polemisch Stellung nimmt. Nur die „Potentialtheorie“ der Adsorption erfährt eine scharfe Ablehnung.

Fast die gesamte Fachliteratur ist nicht bloss gewissenhaft erwähnt, sondern organisch in den Aufbau des Ganzen verarbeitet. Reichliche Zahlenangaben, übersichtliche Diagramme und klare Apparateskizzen, schliesslich Autoren-, Sach- und Substanzregister vervollständigen das Buch zu einem Quellen- und Nachschlagewerk, das besonders zur schnellen und zuverlässigen Orientierung über Einzelfragen dem Praktiker wie dem Forscher zu empfehlen ist. *H. Cassel.*

---

**Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage,** von Dr. W. STRECKER, o. Prof. an der Universität Marburg. Dritte, ergänzte und erweiterte Auflage. VIII und 203 Seiten mit 17 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1932. Preis M. 8.—.

Die zweite Auflage dieses Buches ist in dieser Zeitschrift (**116**, 334. 1925) eingehend besprochen worden. Die vorliegende dritte Auflage weist mannigfache Verbesserungen und Erweiterungen auf. Die analytischen Methoden sind einer kritischen Durchsicht unterworfen worden, die theoretischen Erörterungen haben Ergänzungen erfahren. Das Kapitel über den Nachweis der Anionen ist erheblich ausgebaut worden. Am Schluss ist ein neues Kapitel über seltener vorkommende Stoffe angefügt. Die zur Förderung des Anfangsunterrichts im chemischen Praktikum bestimmte Literatur hat durch die Neuauflage des „Strecker“ eine wesentliche Bereicherung erfahren. *W. Marckwald.*

## Eingegangene Bücher.

Chemiker-Kalender 1933. (Julius Springer, Berlin 1933.) Geb. M. 20.—.

Dorsch, K. E., Chemie der Zemente. 277 Seiten. (Julius Springer, Berlin 193 Brosch. M. 23.50, geb. M. 25.—.

Eggert-Schiebold, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Bd. III: Wechs wirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie in Theorie und Praxis. 211 Seite (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 17.—, ge M. 18.80.

Krause, Martin, Die Kältemaschinen und ihre thermodynamischen Grundlage Sammlung Göschen. 140 Seiten. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipz 1932.) M. 1.62.

Michaelis, L., Oxydations-Reduktions-Potentiale. 259 Seiten. (Julius Springe Berlin 1933.) Brosch. M. 18.—, geb. M. 19.60.

Pawlowski-Doemens, Die brautechnischen Untersuchungsmethoden, 4. Auf 356 Seiten. (R. Oldenbourg, München und Berlin 1932.) Brosch. M. 11.50, ge M. 13.—.

Prausnitz, Paul H., Glas und keramische Filter. 193 Seiten. (Akademische Ve lagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.) Brosch. M. 11.—, geb. M. 11.80.

Rupe, Hans, Adolf v. Baeyer als Lehrer und Forscher. Sammlung chemisch und chemisch-technischer Vorträge. 26 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 193 M. 2.50.

Salmony, Alfred, Über das Trockeneis, seine Herstellung, Verwendung und wir schaftliche Bedeutung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vo träge. 61 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1933.) M. 5.30.

Schaefer, Cl., Einführung in die theoretische Physik, Bd. III, Teil 1: Elektr dynamik und Optik. 918 Seiten. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipz 1932.) Brosch. M. 37.50, geb. M. 40.—.

Snow, Chester, A simplified Precision formula for the inductance of a helix wi corrections for the lead-in Wires. Research Paper Nr. 479. (Bureau of Standar 1932, Sept.) 5 Cts.

Westphal, Wilhelm H., Physik, 3. Aufl. 596 Seiten. (Julius Springer, Berlin 193 Geb. M. 19.80.

Woytacek, Carl, Lehrbuch der Glasbläserei. 319 Seiten. (Julius Springer, Berl 1932.) Geb. M. 22.50.

---

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selb gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, di ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** un an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eine Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemi